

Міністерство освіти і науки України  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Міністерство освіти і науки України  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ІВАНЕНКО ОЛЕНА ІВАНІВНА**

УДК 504.3.054; 699.871; 504.064.43

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**НАУКОВІ ОСНОВИ ЗНИЖЕННЯ ЕКОЛОГІЧНИХ РИЗИКІВ ЗАБРУДНЕННЯ  
АТМОСФЕРНОГО ПОВІТРЯ ПІДПРИЄМСТВАМИ ВУГЛЕГРАФІТОВОГО  
ВИРОБНИЦТВА**

Спеціальність 21.06.01 – Екологічна безпека  
технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ О. І. Іваненко

Науковий консультант: Гомеля М. Д., доктор технічних наук, професор

Київ – 2021

## АНОТАЦІЯ

Іваненко О. І. Наукові основи зниження екологічних ризиків забруднення атмосферного повітря підприємствами вуглеграфітового виробництва. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – Екологічна безпека. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» МОН України, Київ, 2021.

Дисертаційна робота присвячена створенню наукових основ зниження екологічних ризиків забруднення атмосферного повітря підприємствами вуглеграфітового виробництва в печах випалювання вуглецевого матеріалу шляхом цілеспрямованого одержання та використання каталітичних систем окиснення монооксиду вуглецю та смолистих речовин, активними компонентами яких є чисті та змішані оксиди дешевих перехідних металів на доступному природному або промисловому носії, а також шляхом обґрунтування доцільності застосування діючого обладнання обертових печей з прожарювання вуглецевих матеріалів для одержання синтез-газу з використанням відходів виробництва у вигляді пилової фракції термообробленого нафтового коксу або антрациту.

Використання результатів роботи дасть можливість вирішити проблеми перевищення викидів монооксиду вуглецю та смолистих речовин в атмосферне повітря на підприємствах вуглеграфітового виробництва і знизити негативний вплив шкідливих забруднюючих речовин на здоров'я населення у житловій забудові у зоні дії викидів, а також забезпечити скорочення питомих витрат матеріальних ресурсів та енергії в технологічних процесах. Надані за результатами дисертаційної роботи висновки, методики, рекомендації щодо впровадження у виробничий процес розроблених науково-технічних рішень сприятимуть підвищенню конкурентоздатності вуглеграфітової продукції на світовій арені, зміцненню стратегічно-важливих секторів вітчизняної економіки та сталому науково-технічному розвитку технології вуглеграфітового і електрометалургійного виробництва.

У першому розділі показано, що в цілях підвищення екологічної безпеки вуглеграфітового електродного виробництва необхідно розробляти заходи по зниженню викидів монооксиду вуглецю та смолистих речовин димових газів, що утворюються головним чином у печах випалювання та графітування електродів. Створення енергозберігаючої конструкції обертових печей також дозволить знижувати емісію шкідливих компонентів димових газів, враховуючи зниження споживання газоподібного енергоносія та використання вуглецевих відходів виробництва.

Для зменшення витрати природного газу в технології виробництва вуглецевого матеріалу запропоновано застосовувати синтез-газ, для генерації якого передбачено використовувати модернізоване діюче обладнання барабана-охолоджувача печі, пилову фракцію термообробленого матеріалу, що уловлюється циклонами димососа, а також теплоту матеріалу та димових газів. Показано, що модернізація барабана-охолоджувача полягає в організації системи подачі вуглецевої пилової фракції разом з водяною парою та розведеного гарячими димовими газами повітря, що надходить у процес газифікації частинок матеріалу. Враховано, що внаслідок обертання матеріалу в барабані-охолоджувачі утворена дрібна фракція термообробленого матеріалу також бере участь у процесі газифікації. Проаналізовано, що невирішеним залишилось питання доцільності застосування діючого обладнання обертових печей з термообробки вуглецевих матеріалів.

В результаті проведення детального патентного пошуку показано, що розробка способу виготовлення електроконтактних з'єднань та їх фіксації між електродними заготовками для забезпечення високої рівномірності теплоелектричних полів у колонах керна, а також способу формування колон керна, які складаються з електродних заготовок та електроконтактних з'єднань між ними та за межами печей Кастнера дають змогу істотно скоротити термін простоїв печей між кампаніями. Це дозволить розробити інтенсифіковані енергоефективні регламенти введення електричної потужності в піч Кастнера, які забезпечать мінімізацію питомих витрат енергії процесу графітування, що в цілому позначиться на підвищенні екологічної безпеки переділу графітування шляхом зменшення негативного впливу на довкілля.

Обґрунтовано, що підприємства вуглеграфітового виробництва при врахуванні важливості і масштабів можна віднести до критичної інфраструктури. Таким чином, існує необхідність в аналізі характеру змін надзвичайних ситуацій техногенного і природного характеру в умовах України, адаптації міжнародного досвіду щодо національної оцінки ризику для критичної інфраструктури, можливості його імплементації та практичного застосування в умовах України, оцінці ризику економічних збитків внаслідок надзвичайних ситуацій різного походження в Україні, акцентуючи увагу на надзвичайні ситуації унаслідок наявності у навколишньому середовищі шкідливих забруднюючих речовин понад гранично допустиму концентрацію в викидах підприємств електродного виробництва.

В результаті проведення порівняльного аналізу існуючих каталітичних систем знешкодження монооксиду вуглецю та смолистих речовин підсумовано, що в разі очищення димових газів промислових підприємств перспективним можна вважати використання в якості каталізаторів феритів різного походження. Підтвердженням цього є можливість розглядати цінність фериту як перспективного матеріалу з точки зору екологічного каталізу, оскільки в разі його використання будуть відсутні проблеми з його експлуатацією та утилізацією, так як ферит не токсичний і обмежено біодеградабельний.

Враховуючи дешевизну, доступність, розповсюдженість в Україні, високі експлуатаційні характеристики та комплексність використання, визначено, що модифікований цеоліт може успішно застосовуватись в якості носія активної фази каталізатора окиснення монооксиду вуглецю. Комплексність забезпечується не тільки можливістю отримання каталізатора без попередньої обробки цеоліту, використовуючи відпрацьовані сорбенти очищення марганцевмісних природних вод, які притаманні Україні, але і безпечністю в разі захоронення або зберігання на звалищах, так як компоненти каталізатора не є токсичними та мають природне походження. Альтернативним шляхом може стати утилізація відпрацьованого каталізатора без регенерації в технологіях отримання інших продуктів з застосуванням в новітніх природоохоронних заходах.



У другому розділі охарактеризовано об'єкти та методи досліджень. Ґрунтовно описані методики отримання оксидно-металевих каталізаторів на різноманітних носіях. Наведено точний опис створених лабораторних установок для фізичного моделювання процесів термообробки вуглецевих матеріалів; для оцінки впливу температури, складу і витрати газоповітряної суміші в присутності каталізаторів на процеси газовиділення при термообробці термоантрацитного вуглецевого матеріалу пересипки; для дослідження процесу окиснення СО в газовій суміші при використанні оксидно-металевих каталізаторів на основі цеоліту та газобетону; для дослідження каталітичного процесу окиснення летких смолистих речовин. Описано методи досліджень структурних параметрів, вмісту основних елементів, загального фазового складу, структурних відмінностей, механічних характеристик зразків каталізаторів та складу каталітично активного компонента природного носія. Наведено вихідні дані для розрахунку розсіювання забруднюючих речовин у атмосферному повітрі, що містяться у викидах підприємства електродного виробництва. Приведено методику оцінки ризику забруднення атмосферного повітря в Україні для критичної інфраструктури на прикладі країн Європейського Союзу з використанням матриці ризику.

У третьому розділі в результаті проведення оцінки впливу підприємства вуглеграфітового виробництва на рівень забруднень довкілля з урахуванням розмірів санітарно-захисної зони встановлено, що концентрація монооксиду вуглецю в викидах підприємства перевищує нормативи викидів, затверджені в Україні.

Відзначено, що при проведенні оцінки ризику економічних збитків унаслідок надзвичайних ситуацій в Україні з урахуванням адаптованого підходу Європейського Союзу відмічається середній рівень ризику економічних збитків для надзвичайних ситуацій унаслідок наявності у навколишньому середовищі шкідливих забруднюючих речовин понад гранично допустиму концентрацію.

У четвертому розділі шляхом розрахунку підтверджено виміряні на виробництві в димових газах печей випалювання електродів концентрації монооксиду вуглецю, утворення якого всебічно обґрунтовано частковим окисненням

пересипки, а також дегазацією пеку в заготовках і окисненням сублімованих мікрокристаліків графіту зі смолистими речовинами.

Виходячи зі складу димових газів, які містять кисень та пари води в великому надлишку в порівнянні з концентрацією монооксиду вуглецю, показано, що мінімізуючим параметром в процесі окиснення монооксиду вуглецю до діоксиду вуглецю є температура процесу. Встановлено, що окиснення монооксиду вуглецю може реалізуватися за рахунок реакцій радикального окиснення за реакціями з гідроксил-радикалами і радикалами кисню, процес утворення яких є лімітуючим та визначає швидкість окиснення в цілому. Тому для збільшення швидкості реакцій в даному випадку необхідне застосування каталізатора і збільшення вмісту водяної пари.

У п'ятому розділі показано, що в результаті фізичного моделювання процесів термообробки вуглецевих матеріалів зміщення температур інтенсивного утворення монооксиду вуглецю у виробничих умовах в сторону зниження температур порівняно із лабораторною установкою пояснюється значно повільнішим нагріванням вуглецевого матеріалу у виробничих умовах. Для оцінки впливу температури, складу та витрати газової суміші практичний інтерес викликає розрахунок значення кількості утвореного за одиницю часу монооксиду вуглецю, приведенного до одиниці маси вуглецевого матеріалу. Проведені дослідження показують, що в виробничих умовах забезпечена необхідна кількість кисню в димових газах для окиснення монооксиду вуглецю, що підтверджує доцільність подальшого проведення технологічного процесу випалювання саме при існуючих на виробництві параметрах газової суміші. Проведення випробування в ізотермічних умовах показало, що при зниженні швидкості підйому температури заготовок можна досягти зниження викидів монооксиду вуглецю димових газів.

У шостому розділі визначено, що застосування модифікованої діоксидом марганцю пересипки є дешевим, простим і зручним методом запобігання викидам монооксиду вуглецю в атмосферу в процесах випалювання електродів. Перевагою використання модифікованої пересипки є невисокі матеріальні затрати на обробку вуглецевого матеріалу в порівнянні з значними капіталовкладеннями на будівництво

каталітичних реакторів по знешкодженню монооксиду вуглецю. Недоліком процесу є збільшення втрат вуглецевого матеріалу за рахунок прискорення процесів окиснення пересипки.

Одержано дешевий каталізатор знешкодження монооксиду вуглецю на основі частинок магнетиту, отриманого методом хімічної конденсації. Для регулювання властивостей часток використовували метод нарощування, процес заморожування-розморожування та зміну співвідношення компонентів в початкових розчинах. Використання в якості сировини відпрацьованих електролітів та травильних розчинів дозволить одночасно вирішувати складну екологічну проблему їх знешкодження. Недоліком застосування магнетиту є його невисокий ступінь окиснення та низька швидкість руху газоповітряної суміші.

Розроблено ефективний оксидно-марганцевий каталізатор на основі природного цеоліту-кліноптилоліту Сокирницького родовища, який розміщується в контейнерах у вогневих каналах камер, що підігріваються димовими газами багатокамерних печей випалювання електродних заготовок. Визначено, що кінетика процесу окиснення монооксиду вуглецю киснем повітря на оксидно-марганцевому каталізаторі на основі цеоліту описується рівнянням першого порядку. Розраховано кінетичні параметри процесу – ефективну та істинну константи швидкості і енергію активації. Використовуючи критеріальні залежності у вигляді критерію Карберрі, визначено, що реакція окиснення монооксиду вуглецю киснем повітря не лімітується дифузією монооксиду вуглецю з газового потоку до зовнішньої поверхні каталізатора. Показано, що транспорт молекул монооксиду вуглецю всередині гранул каталізатора протікає в кнудсеновському режимі. Розраховано конструктивні характеристики каталітичного контейнера з каталізатором.

Інноваційним технічним рішенням проблеми очистки димових газів від монооксиду вуглецю є використання промислового газобетону для фіксації каталізаторів окиснення монооксиду вуглецю, що дозволяє будувати принципово нові схеми знешкодження монооксиду вуглецю при розміщенні модифікованих блоків безпосередньо на завантаженні електродної продукції, що суттєво спрощує процес окиснення та систему управління ним.

Показано високу ефективність застосування каталізаторів на основі цеоліту та газобетону при окисненні летких смолистих речовин. Перевагою застосування блочних окисдно-металевих газобетонних каталізаторів поряд зі зручністю встановлення є також довготривалий термін їх використання, що пов'язаний з низьким ступенем закоксування та налипання смолистих речовин в період експлуатації.

При використанні запронованих каталізаторів у виробничих умовах дотримані вимоги щодо нормативу на викиди монооксиду вуглецю з димовими газами.

В цьому розділі сформульовано математичну модель процесу газифікації частинок вуглецевого матеріалу в континуально-дискретній постановці, що включає тринадцять глобальних реакцій, з яких чотири – гетерогенні і дев'ять гомогенні. Розроблено числову модель процесу газифікації пилової фракції вуглецевого матеріалу в барабані-охолоджувачі обертової печі у вісесиметричному формулюванні. З використанням розробленої числової моделі проведено оцінку доцільності процесу газифікації вуглецевого наповнювача в барабані-охолоджувачі обертової печі. Виконано верифікацію розробленої числової моделі.

Показано, що у разі застосування барабана-охолоджувача для генерації синтез-газу в ньому потрібно раціонально поєднати дві різні функції – камери згоряння та холодильника. З одного боку в барабані-охолоджувачі має бути зона з високою температурою для генерації синтез-газу з високим виходом горючих компонентів, а з іншого – зона охолодження для одержання на виході матеріалу із заданою температурою. Отримані дані розрахунків підтверджують можливість застосування промислового обладнання для генерації синтез-газу за рахунок спалювання відходів виробництва – пилової фракції коксу і теплоти матеріалу, що надходить з обертової печі.

*Ключові слова:* екологічний ризик, монооксид вуглецю, окиснення, вуглецеві матеріали, електродне виробництво, каталізатор, цеоліт, газобетон.

### Список опублікованих праць за темою дисертації

1. **Іваненко О. І.**, Гомеля М. Д., Панов Є. М., Вагін А. В., Лелека С. В. Підвищення екологічної безпеки ПрАТ «Український графіт» шляхом зниження викидів монооксиду вуглецю. Київ: Видавничий дім «Кондор». 2020. 138 с.
2. Радовенчик В. М., **Іваненко О. І.**, Радовенчик Я. В., Крисенко Т. В. Застосування феритних матеріалів в процесах очищення води. Біла Церква: Видавництво О. В. Пшонківський. 2020. 215 с.
3. Панов Е. Н., Шилович И. Л., **Иваненко Е. И.**, Буряк В. В. Определение состава газовых выбросов обжиговых печей при производстве электродов // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. 2012. № 1(9). С. 75–77.
4. Панов Е. Н., Шилович И. Л., **Иваненко Е. И.**, Буряк В. В. Тепловые и химические аспекты образования СО в процессе обжига электродов // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2012. № 4/6 (58). С. 15–18.
5. Panov Ye., Gomelia N., **Ivanenko O.**, Vahin A., Leleka S. Estimation of the effect of temperature, the concentration of oxygen and catalysts on the oxidation of the thermoanthracite carbon material // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2019. № 2/6 (98). P. 43–50. (Входить до наукометричних баз **Scopus (Q2)**, CrossRef, Index Copernicus, EBSCO, ROAD, DOAJ, Google Scholar).
6. Panov Ye., Gomelia N., **Ivanenko O.**, Vahin A., Leleka S. Assessment of the effect of oxygen and carbon dioxide concentrations on gas evolution during heat treatment of thermoanthracite carbon material // Journal of Ecological Engineering. 2020. № 21(2). P. 139–149. (Закордонне видання, що входить до наукометричних баз **Scopus (Q2)**, Web of Science, CrossRef, Польща).
7. **Ivanenko O.**, Gomelya N., Panov Ye. Evaluation of the influence of the catalysts application on the level of emissions of carbon monoxide in the manufacture of electrodes // Technology audit and production reserves. 2020. № 4/3(54). P. 4–11. (Входить до наукометричних баз Index Copernicus, CrossRef, EBSCO, ROAD, DOAJ, Google Scholar).

8. **Іваненко О. І.**, Носачова Ю. В., Оверченко Т. А., Наконечна М. В. Особливості застосування каталізаторів різних типів в процесах знешкодження монооксиду вуглецю димових газів // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. 2020. №1(19). С. 22–42. (Входить до наукометричних баз DOAJ, Ulrich's Periodicals Directory, J-Gate, WorldCat, Google Scholar, OpenAIRE, BASE).

9. **Ivanenko O.** Implementation of risk assessment for critical infrastructure protection with the use of risk matrix // ScienceRise. 2020. № 3. P. 26–38. (Закордонне видання, що входить до наукометричних баз Index Copernicus, CrossRef, DOAJ, Ulrich's Periodicals Directory, WorldCat, Google Scholar, OpenAIRE, BASE, Естонія).

10. **Іваненко О. І.**, Гомеля М. Д., Панов Є. М. Розробка заходів зі зниження викидів монооксиду вуглецю димових газів печей випалювання під час виробництва електродів // Вчені записки Таврійського національного університету імені В. І. Вернадського. Серія: Технічні науки. 2020. Том 31 (70). № 4. С. 170–179. (Входить до наукометричної бази Index Copernicus).

11. **Іваненко О. І.**, Гомеля М. Д., Панов Є. М., Оверченко Т. А. Технічні рішення по зниженню викидів монооксиду вуглецю з димовими газами печей для випалювання електродів // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Нові рішення у сучасних технологіях. 2020. № 3(5). С. 45–52. (Входить до наукометричних баз Index Copernicus, CrossRef, Ulrich's Periodicals Directory, WorldCat, Google Scholar).

12. **Іваненко О. І.** Підхід до національної оцінки ризиків для критичної інфраструктури // Вісник Херсонського національного технічного університету. 2020. № 2(73). С. 9–22. (Входить до наукометричних баз CrossRef, Google Scholar).

13. **Ivanenko O.**, Radovenchyk V., Radovenchyk I. Neutralization of carbon monoxide by magnetite-based catalysts // Technology audit and production reserves. 2020. № 5/3(55). P. 24–28. (Входить до наукометричних баз Index Copernicus, CrossRef, EBSCO, ROAD, DOAJ, Google Scholar).

14. **Ivanenko O.**, Radovenchyk V., Overchenko T., Radovenchyk I. Integrated use of magnetite in environmental protection measures // ScienceRise. 2020. № 5. P. 57–65. (Закордонне видання, що входить до наукометричних баз Index Copernicus, CrossRef, DOAJ, Ulrich's Periodicals Directory, WorldCat, Google Scholar, OpenAIRE, BASE, Естонія).
15. Karvatskii A., Lazarev T., Leleka S., Mikulionok I., **Ivanenko O.** Determination of parameters of the carbon-containing materials gasification process in the rotary kiln cooler drum // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2020. № 4/8(106). P. 65–76. (Входить до наукометричних баз **Scopus (Q2)**, CrossRef, Index Copernicus, EBSCO, ROAD, DOAJ, Google Scholar).
16. **Іваненко О. І.**, Крисенко Д. А., Крисенко Т. В., Тобілко В. Ю. Використання природного цеоліту Сокирницького родовища для отримання оксидно-марганцевого каталізатора окиснення монооксиду вуглецю // Вісник Херсонського національного технічного університету. 2020. № 3(74). С. 26–37. (Входить до наукометричних баз CrossRef, Google Scholar).
17. Panov Ye., Gomelya N., **Ivanenko O.**, Vahin A., Leleka S. Determination of the conditions for carbon materials oxidation with carbon monoxide formation at high temperatures // Chemistry & Chemical Technology. 2020. №14(4). P. 545–552. (Входить до наукометричних баз **Scopus (Q3)**, Web of Science, Index Copernicus, WorldCat, BASE).
18. Панов Є. М., Карвацький А. Я., Лелека С. В., Мікульонюк І. О., **Іваненко О. І.** Сучасний стан проблеми складання колон заготовок електродів для їх графітування в печах прямого нагрівання // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. 2020. № 3 (19). С. 7–12. (Входить до наукометричних баз DOAJ, Ulrich's Periodicals Directory, J-Gate, WorldCat, Google Scholar, OpenAIRE, BASE).
19. **Ivanenko O.**, Trypolskyi A., Khokhotva O., Strizhak P., Leleka S., Mikulionok I. The kinetic parameters of the smoke gases purification process from carbon monoxide on a zeolite-based manganese oxide catalyst // Eastern-European Journal of

Enterprise Technologies. 2020. № 6/6(108). P. 50–58. (Входить до наукометричних баз **Scopus (Q2)**, CrossRef, Index Copernicus, EBSCO, ROAD, DOAJ, Google Scholar).

20. **Іваненко О. І.**, Трипольський А. І., Гомеля М. Д., Радовенчик В. М. Кінетика процесу каталітичного окиснення монооксиду вуглецю на окисдно-марганцевому каталізаторі на основі цеоліту // Збірник наукових праць Національного гірничого університету. 2020. № 62. С. 126–138. (Входить до наукометричної бази Google Scholar).

21. **Іваненко О. І.**, Носачова Ю. В., Крисенко Т. В. Комплексне використання природного кліноптилоліту в технологіях захисту навколишнього середовища // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. 2020. № 4(19). С. 66–82. (Входить до наукометричних баз DOAJ, Ulrich's Periodicals Directory, J-Gate, WorldCat, Google Scholar, OpenAIRE, BASE).

22. **Іваненко О. І.**, Радовенчик В. М. Використання феритного методу для очищення стічних вод від іонів важких металів // Праці наукової конференції молодих учених «Охорона водного басейну та контроль якості води». Інститут колоїдної хімії та хімії води імені А. В. Думанського НАН України: Київ. 2004. С. 30–33.

23. Панов Е. Н., Шилович И. Л., **Іваненко Е. И.**, Буряк В. В. Исследование газовыделений обжиговых печей при производстве электродов // Матеріали VII Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні» (8–12 травня 2012 р., Миколаїв). Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова: Миколаїв. 2012. С. 78–80.

24. Gomelya N. D., **Ivanenko E. I.** The estimation of influence of kinetic factors on content of CO in the process of baking of electrodes // The IX International Youth Science Environmental Forum «Ecobaltica-2012» (29–30 November 2012, St-Petersburg, Russia). Book of abstracts: St-Petersburg. 2012. С. 89.

25. **Іваненко О. І.**, Булгаков Є. С., Ігнат'єва М. В. Оцінка впливу нанесеного на вуглецевий матеріал оксиду марганцю (IV) на інтенсивність окиснення вуглецю // Матеріали XX Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина.



Суспільство» (23 травня 2019 р., Київ). Київ: Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». 2019. С. 54–55.

26. **Іваненко О. І.**, Булгаков Є. С. Оцінка впливу температури, концентрації кисню в газоповітряній суміші на вихід монооксиду вуглецю при термічній обробці вуглецевого матеріалу // Матеріали XIII Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екології та енергозбереження» (20–22 вересня 2019 р., Миколаїв). Миколаїв: Видавець Торубара В. В. 2019. С. 83–84.

27. **Іваненко О. І.**, Оверченко Т. А., Ігнатська М. В. Оцінка впливу температури, концентрації кисню на окиснення термоантрацитного вуглецевого матеріалу // Матеріали X Міжнародної науково-практичної конференції «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем» (29–30 квітня 2020 р., Чернігів). Чернігів: Національний університет «Чернігівська політехніка». 2020. С. 104–105.

28. **Іваненко О. І.**, Оверченко Т. А., Ігнатська М. В. Оцінка впливу каталізаторів на окиснення термоантрацитного вуглецевого матеріалу // Матеріали XXI Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (21–22 травня 2020 р., Київ). Київ: Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». 2020. С. 162–164.

29. **Іваненко О. І.**, Оверченко Т. А., Наконечна М. В. Застосування технічних рішень для зниження викидів монооксиду вуглецю з димовими газами печей для випалювання електродів // Матеріали X Всеукраїнської науково-практичної Інтернет-конференції «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку» ТЕБ-2020 (20-29 жовтня 2020 р., Ірпінь). Ірпінь: Університет державної фіскальної служби України. 2020. С. 166–169.

30. **Ivanenko O.**, Radovenchyk V., Overchenko T., Radovenchyk I. Integrated use of magnetite in environmental protection measures // VIII Scientific conference «Fundamental and applied research in modern science» (30 October 2020, Kharkiv). Tallin, Estonia: Scientific Route OÜ. 2020. P. 57–65.

31. Лелека С. В., Карвацький А. Я, Мікульонюк І. О., **Іваненко О. І.**, Витвицький В. М. Моделювання енергоефективних та екологічно безпечних процесів

графітування електродної продукції в печах Ачесона // VI Міжнародна науково-технічна конференція «Комп'ютерне моделювання та оптимізація складних систем» (4-6 листопада 2020 р., Дніпро). Дніпро: ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет». 2020. С. 47–48.

## ANNOTATION

Ivanenko O. I. Scientific bases of reduction of ecological risks of atmospheric air pollution by the enterprises of carbon graphite production. – The manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of the Doctor of Technical Sciences on a specialty 21.06.01 – Ecological safety. – National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute” MES of Ukraine, Kyiv, 2021.

The dissertation work is devoted to creation of scientific bases of atmospheric air pollution ecological risks reduction by the enterprises of carbonite production in furnaces of burning of carbon material by purposeful reception and use of catalytic systems of oxidation of carbon monoxide and resinous substances, active components of which are pure and mixed oxides of cheap transition metals on an available natural or industrial carrier, as well as by substantiating the feasibility of using existing equipment of rotary kilns for calcination of carbonaceous materials for synthesis gas using production waste in the form of dust fraction of heat-treated anthracite or petroleum.

The use of the results of the work will solve the problem of excess emissions of carbon monoxide and resinous substances into the atmosphere at carbon production enterprises and reduce the negative impact of harmful pollutants on public health in residential areas in the emission zone, as well as reduce unit costs and energy in technological processes. Methods, recommendations for the implementation of the developed scientific and technical solutions in the production process will help to increase the competitiveness of carbon graphite products on the world stage, strengthen strategically important sectors of the domestic economy and sustainable scientific and technical development of carbon graphite and electrometallurgical production.

The first section shows that in order to increase the environmental safety of carbon graphite electrode production, it is necessary to develop measures to reduce emissions of carbon monoxide and resinous flue gases, which are formed mainly in the furnaces of firing and graphitization of electrodes. The creation of an energy-saving design of rotary kilns will also reduce the emission of harmful components of flue gases, taking into account the reduction of consumption of gaseous energy and the use of carbon-containing production waste.

To reduce the consumption of natural gas in the technology of production of carbonaceous material, it is proposed to use synthesis gas. To generate synthesis gas, it is planned to use upgraded operating equipment of the furnace cooling drum, the dust fraction of the heat-treated material captured by the cycles of the smoke extractor, as well as the heat of the material and flue gases. The modernization of the cooling drum consists in the organization of the supply system of carbon dust fraction together with water vapor and diluted with hot flue gases of the air entering the process of gasification of material particles. In addition, due to the rotation of the material in the cooling drum, a small fraction of heat-treated material is formed, which also participates in the gasification process. The analysis showed that the question of the expediency of using the existing equipment of rotary kilns for heat treatment of carbon-containing materials remained unresolved.

As a result of a detailed patent search it is shown that the development of a method of manufacturing electrical contacts and their fixation between electrode blanks to ensure high uniformity of thermoelectric fields in core columns, as well as a method of forming core columns consisting of electrode blanks and electrical connections between them, outside Kastner's furnaces, make it possible to significantly reduce the downtime of furnaces between campaigns. This will allow the development of intensified energy-efficient regulations for the introduction of electric power into the Kastner furnace, which will minimize the specific energy consumption of the graphitization process, which will generally improve the environmental safety of graphitization by reducing the negative impact on the environment.

It is substantiated that taking into account the importance and scale of the enterprise of carbon graphite production can be attributed to the critical infrastructure. Thus, there is a

need to analyze the nature of changes in emergencies of man-made and natural nature in Ukraine, adaptation of international experience in national risk assessment for critical infrastructure, the possibility of its implementation and practical application in Ukraine, risk assessment of economic losses due to emergencies of various origins in Ukraine, focusing on emergencies due to the presence in the environment of harmful pollutants in excess of the maximum allowable concentration in the emissions of electrode enterprises.

As a result of a comparative analysis of existing catalytic systems for the disposal of carbon monoxide and resinous substances, it is concluded that in the case of flue gas purification of industrial enterprises, the use of ferrites of various origins as catalysts can be considered promising. This is confirmed by the possibility to consider the value of ferrite as a promising material in terms of environmental catalysis, because in the case of its use there will be no problems with its operation and disposal, as ferrite is non-toxic and limited biodegradable.

Given the cheapness, availability, prevalence in Ukraine, high performance and versatility, the modified zeolite can be successfully used as a carrier of the active phase of the catalyst for the oxidation of carbon monoxide. Versatility is provided not only by the possibility of obtaining a catalyst without pre-treatment of zeolite, using spent sorbents purification of manganese-containing natural waters, which are inherent in Ukraine, but also safety in case of disposal or storage in landfills, as catalyst components are non-toxic and natural. An alternative way is to dispose of the spent catalyst without regeneration in the technology of obtaining other products for use in the latest environmental measures.

The second section describes the objects and research methods. Techniques for obtaining oxide-metal catalysts on various carriers are thoroughly described. The exact description of the created laboratory installations for physical modeling of processes of heat treatment of carbon materials is given; to assess the effect of temperature, composition and flow rate of the gas-air mixture in the presence of catalysts on the processes of gas evolution during heat treatment of thermoanthracite carbon material; research of CO oxidation process in gas mixture using oxide-metal catalysts based on zeolite and aerated concrete; to study the catalytic oxidation process of volatile resinous substances. Methods of research of structural parameters, content of basic elements, general phase composition, structural

differences, mechanical characteristics of catalyst samples and composition of catalytically active component of natural carrier are described. The initial data for the calculation of the scattering of pollutants in the air contained in the emissions of the electrode production plant are given. The method of assessing the risk of air pollution in Ukraine for critical infrastructure on the example of the European Union using the risk matrix is presented.

In the third section, as a result of assessing the impact of the enterprise of carbon production on the level of environmental pollution, taking into account the size of the sanitary protection zone, it is established that the concentration of carbon monoxide in emissions exceeds the emission standard approved in Ukraine. It is noted that when assessing the risk of economic losses due to emergencies in Ukraine, taking into account the adapted approach of the European Union, the average level of risk of economic losses due to emergencies due to the presence of harmful pollutants in the environment exceeds the maximum allowable concentration.

The fourth section confirms the concentration of carbon monoxide measured in the flue gases of kilns for firing electrodes, the formation of which is fully justified by partial oxidation of the pouring, as well as degassing of pitch in the workpieces and oxidation of sublimed graphite microcrystals with graphite resins. Based on the composition of flue gases, which contain both oxygen and water vapor in large excess compared to the concentration of carbon monoxide, it is shown that the minimizing parameter in the oxidation of carbon monoxide to carbon dioxide is the process temperature. It is established that the oxidation of carbon monoxide can be realized due to the reactions of radical oxidation by reactions with hydroxyl radicals and oxygen radicals, the formation of which is limiting and determines the rate of oxidation as a whole. Therefore, to increase the rate of reactions in this case requires the use of a catalyst and increase the water vapor content.

In the fifth section it is shown that as a result of physical modeling of heat treatment processes of carbon-containing materials the shift of temperatures of intensive formation of carbon monoxide in production conditions towards lower temperatures in comparison with laboratory installation is explained by much slower heating of carbon material in production conditions. To assess the effect of temperature, composition and consumption of the gas mixture, it is of practical interest to calculate the value of the amount of carbon monoxide

formed per unit time, reduced to a unit mass of carbon material. Studies show that in production conditions the required amount of oxygen in the flue gases for the oxidation of carbon monoxide, which confirms the feasibility of further technological process of firing at the existing parameters of the gas mixture. Testing under isothermal conditions showed that by reducing the rate of temperature rise of the workpieces, it is possible to achieve a reduction in carbon monoxide emissions from flue gases.

In the sixth section, it is determined that the use of manganese dioxide-modified pouring is a cheap, simple and convenient method of preventing emissions of carbon monoxide into the atmosphere in the processes of burning electrodes. The advantage of using modified pouring is low material costs for the processing of carbon material in comparison with significant investments in the construction of catalytic reactors for the disposal of carbon monoxide. The disadvantage of this process is the increase in carbon material losses due to the acceleration of the oxidation processes of the pouring.

A cheap catalyst for the disposal of carbon monoxide based on magnetite particles received by chemical condensation was obtained. To adjust the properties of the particles used the build-up method, the process of freezing-thawing and changing the ratio of components in the initial solutions. The use of spent electrolytes and pickling solutions as raw materials will simultaneously solve the complex environmental problem of their disposal. The disadvantage of using magnetite is its low oxidation state and low velocity of the gas-air mixture. An effective oxide-manganese catalyst based on natural zeolite-clinoptilolite of the Sokyrnytsia deposit has been developed, which is placed in containers in the fire channels of chambers heated by flue gases of multi-chamber furnaces for firing electrode blanks. It is determined that the kinetics of carbon monoxide oxidation process by air oxygen on a manganese oxide-manganese catalyst is described by a first-order equation. The kinetic parameters of the process are calculated: the effective and true rate constants and activation energy. Using criterion dependences in the form of the Carberry test, it was determined that the reaction of oxidation of carbon monoxide by oxygen is not limited by the diffusion of carbon monoxide from the gas stream to the outer surface of the catalyst. It is shown that the transport of carbon monoxide molecules inside the catalyst granules

proceeds in the Knudsen mode. The design characteristics of the catalytic container with the catalyst are calculated.

An innovative technical solution to the problem of flue gas purification from carbon monoxide is the use of industrial aerated concrete to fix carbon monoxide oxidation catalysts, which allows to build fundamentally new schemes of carbon monoxide neutralization when placing modified units directly on the load electrode system, which significantly simplifies the process. The high efficiency of zeolite and aerated concrete catalysts in the oxidation of volatile resinous substances is shown. The advantage of the use of block oxide-metal aerated concrete catalysts, along with the ease of installation is also a long service life, which is associated with a low degree of coking and adhesion of resinous substances during operation. When using the proposed catalysts in production conditions, the requirements for the standard for emissions of carbon monoxide with flue gases are met.

The seventh chapter formulates a mathematical model of the process of carbonaceous material particles gasification in a continuous-discrete formulation, which includes thirteen global reactions, four of which are heterogeneous and nine are homogeneous. A numerical model of the process of gasification of the dust fraction of carbonaceous material in the cooling drum of a rotary kiln in axisymmetric formulation has been developed. Using the developed numerical model, the expediency of the process of gasification of the carbonaceous filler in the cooling drum of the rotary kiln was evaluated. Verification of the developed numerical model is performed.

The analysis of the obtained results shows that in the case of using a cooling drum to generate synthesis gas, it is necessary to rationally combine two different functions - the combustion chamber and the refrigerator. On the one hand, the cooling drum should have a high temperature zone for the generation of synthesis gas with a high yield of combustible components, and on the other – a cooling zone to obtain the output material with a given temperature. The obtained calculation data confirm the possibility of using industrial equipment for the generation of synthesis gas by burning production waste – the dust fraction of coke and the heat of the material coming from the rotary kiln.

*Key words:* environmental risk, carbon monoxide, oxidation, carbon-containing materials, electrode production, catalyst, zeolite, aerated concrete.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ.....	27
ВСТУП.....	28
РОЗДІЛ 1 СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ ПРОЦЕСІВ ОЧИЩЕННЯ ДИМОВИХ ГАЗІВ ПІДПРИЄМСТВ ВУГЛЕГРАФІТОВОГО ВИРОБНИЦТВА ВІД МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ ТА ЛЕТКИХ СМОЛИСТИХ РЕЧОВИН.....	39
1.1 Особливості екологічної небезпеки використання обладнання для термообробки вуглецевих матеріалів.....	40
1.1.1 Сучасний стан проведення процесу випалювання вуглецевих електродних заготовок в печах Рідгамера.....	40
1.1.2 Підвищення екологічної безпеки процесу графітування вуглецевих електродних заготовок у печах Ачесона.....	47
1.1.3 Аналіз конструктивно-технологічних методів складання колон заготовок електродів для їх графітування у печах Кастнера.....	52
1.1.4 Застосування барабана-охолоджувача обертової печі для прожарювання вуглецевого матеріалу з метою одержання синтез-газу з використанням відходів виробництва.....	59
1.2 Екологічні загрози у потенційно небезпечних регіонах.....	71
1.3 Токсичний вплив монооксиду вуглецю на здоров'я людини внаслідок виникнення надзвичайних ситуацій техногенного характеру у потенційно небезпечних регіонах.....	79
1.4 Особливості застосування каталізаторів різних типів у процесах знешкодження монооксиду вуглецю та смолистих речовин димових газів.....	86
1.5 Комплексне використання природного цеоліту-кліноптилоліту у технологіях захисту навколишнього середовища.....	102
Висновки до Розділу 1.....	115
РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	118
2.1 Характеристика об'єктів дослідження.....	118



2.2 Отримання модифікованого цеоліту.....	119
2.2.1 Отримання оксидно-марганцевих та оксидно-мідно-марганцевих каталізаторів на основі цеоліту.....	119
2.2.2 Отримання феритних каталізаторів на основі цеоліту.....	121
2.2.3 Отримання оксидно-хромового каталізатора на основі цеоліту.....	122
2.3 Отримання порошків каталізаторів.....	123
2.4 Отримання модифікованого газобетону.....	124
2.5 Нарощування частинок магнетиту.....	125
2.5.1 Нарощування шляхом додаткової обробки.....	125
2.5.2 Нарощування шляхом заморожування-розморожування.....	125
2.6 Методики проведення досліджень.....	126
2.6.1 Дослідження зміни концентрації CO, O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> та коефіцієнту надлишку повітря в димових газах печей випалювання.....	126
2.6.2 Фізичне моделювання процесів випалювання вуглецевих матеріалів .....	127
2.6.3 Оцінка впливу температури, концентрації кисню та діоксиду вуглецю на процеси газовиділення при термообробці термоантрацитного вуглецевого матеріалу пересипки.....	129
2.6.4 Оцінка впливу температури, складу і витрати газоповітряної суміші в присутності оксидно-марганцевого каталізатора на окиснення термоантрацитного вуглецевого матеріалу пересипки.....	130
2.7 Дослідження процесу окиснення CO в газовій суміші при використанні феритних і оксидно-металевих каталізаторів на основі цеоліту та газобетону...	131
2.7.1 Дослідження процесу окиснення CO у присутності каталізаторів.....	131
2.7.2 Визначення структурних параметрів поверхні зразків каталізаторів.....	133
2.7.3 Визначення вмісту основних елементів, загального фазового складу, структурних відмінностей та складу каталітично активного компонента немодифікованого та модифікованого діоксидом марганцю цеоліту.....	135
2.7.4 Визначення механічних характеристик газобетонних кубиків у суміші з порошком каталізатора.....	136

2.8 Дослідження каталітичного процесу окиснення летких смолистих речовин.....	137
2.9 Розрахунок розсіювання забруднюючих речовин в атмосферному повітрі, що містяться у викидах підприємства ПрАТ «Український графіт».....	138
2.10 Оцінка ризику забруднення атмосферного повітря в Україні з використанням матриці ризику.....	141
Висновки до Розділу 2.....	142
РОЗДІЛ 3 ОЦІНКА РИЗИКУ ЕКОНОМІЧНИХ ЗБИТКІВ ДЛЯ КРИТИЧНОЇ ІНФРАСТРУКТУРИ ВІД НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЙ ТЕХНОГЕННОГО ПОХОДЖЕННЯ.....	144
3.1 Оцінка техногенного навантаження на атмосферне повітря України за рахунок викидів монооксиду вуглецю від стаціонарних джерел.....	144
3.2 Розрахунок розсіювання викидів монооксиду вуглецю до впровадження розроблених науково-технічних рішень на прикладі ПрАТ «Український графіт».....	148
3.3 Характер змін надзвичайних ситуацій техногенного характеру в умовах України в контексті впливу на об'єкти критичної інфраструктури.....	151
3.4 Оцінка ризику економічних збитків унаслідок надзвичайних ситуацій в Україні з урахуванням адаптованого підходу, що застосовується у Європейському Союзі.....	155
Висновки до Розділу 3.....	166
РОЗДІЛ 4 ВИЗНАЧЕННЯ МЕХАНІЗМУ УТВОРЕННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ В ПРОЦЕСАХ ВИПАЛЮВАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ.....	169
4.1 Визначення концентрації CO, O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> та коефіцієнту надлишку повітря в димових газах печей випалювання.....	171
4.2 Визначення складу газових викидів печей випалювання електродів.....	175
4.2.1 Визначення коефіцієнта витрати атмосферного повітря $\alpha$ .....	176
4.2.2 Оцінка впливу продуктів коксування пеку на склад димових газів.....	178

4.3 Оцінка впливу температурного режиму на утворення монооксиду вуглецю у димових газах.....	185
4.4 Оцінка впливу кінетичних факторів на утворення монооксиду вуглецю в процесі випалювання електродів.....	194
Висновки до Розділу 4.....	200
РОЗДІЛ 5 ФІЗИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ВИПАЛЮВАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ .....	202
5.1 Визначення впливу температури, концентрації кисню в газовій фазі при термообробленні пересипки як різновиду вуглецевого матеріалу на склад газових викидів.....	202
5.2 Визначення впливу температури, концентрації кисню в газовій фазі при термообробленні пеку як різновиду вуглецевого матеріалу на склад газових викидів.....	213
5.3 Визначення впливу температури, концентрації кисню в газовій фазі при термообробленні шихти як різновиду вуглецевого матеріалу на склад газових викидів.....	216
5.4 Обґрунтування впливу температури, концентрації кисню в газовій фазі та виду вуглецевого матеріалу на склад газових викидів.....	219
5.5 Оцінка впливу концентрації кисню та діоксиду вуглецю на процеси газовиділення при термообробленні вуглецевого матеріалу пересипки.....	225
5.6 Вплив температури, складу і витрати газоповітряної суміші, парів води на процеси окиснення вуглецевого матеріалу пересипки.....	239
5.7 Вплив нанесеного на вуглецевий матеріал пересипки оксиду марганцю (IV) на інтенсивність окиснення вуглецю і співвідношення в продуктах окиснення монооксиду та діоксиду вуглецю.....	244
Висновки до Розділу 5.....	249
РОЗДІЛ 6 РОЗРОБКА РЕСУРСООЩАДНИХ ЗАХОДІВ КАТАЛІТИЧНОГО ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ ТА СМОЛИСТИХ РЕЧОВИН У ПРОЦЕСАХ ВИПАЛЮВАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ.....	252

6.1 Розробка науково-технічних рішень для зменшення викидів монооксиду вуглецю шляхом застосування оксидно-марганцевого каталізатора, нанесеного на вуглецевий матеріал пересипки.....	254
6.1.1 Обґрунтування застосування каталізатора, нанесеного на пересипку, в процесах окиснення вуглецевого матеріалу при високих температурах.....	254
6.1.2 Ефективність застосування $\text{MnO}_2$ -модифікованої пересипки для зниження концентрації монооксиду вуглецю в процесі термооброблення вуглецевого матеріалу.....	257
6.1.3 Оцінка впливу застосування оксидно-марганцевого каталізатора, нанесеного на вуглецевий матеріал пересипки, на рівень викидів монооксиду вуглецю при виробництві електродів.....	260
6.2 Розробка науково-технічних рішень окиснення монооксиду вуглецю каталізаторами на основі магнетиту.....	264
6.3 Розробка науково-технічних рішень окиснення монооксиду вуглецю шляхом застосування модифікованих оксидами $\text{Mn}^{4+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ -каталізаторів на основі природного цеоліту-кліноптилоліту Сокирницького родовища.....	269
6.3.1 Ефективність каталітичного окиснення монооксиду вуглецю при застосуванні оксидно-металевих каталізаторів на основі цеоліту.....	270
6.3.2 Структурні відмінності модифікованого та немодифікованого діоксидом марганцю цеоліту .....	271
6.3.3 Вміст основних елементів модифікованого $\text{MnO}_2$ цеоліту.....	274
6.3.4 Структурні параметри та візуалізація топографії поверхні зразків термообробленого та термонеобробленого модифікованого $\text{MnO}_2$ цеоліту і вихідного природного цеоліту.....	275
6.3.5 Загальний фазовий склад зразків термообробленого та термонеобробленого модифікованого $\text{MnO}_2$ цеоліту і вихідного природного цеоліту.....	279

6.3.6	Склад каталітично активного компонента немодифікованого та модифікованого діоксидом марганцю цеоліту.....	281
6.3.7	Кінетика процесу окиснення монооксиду вуглецю на оксидно-марганцевому каталізаторі на основі цеоліту.....	283
6.3.8	Оцінка впливу оксидно-марганцевого каталізатора на основі цеоліту на рівень викидів монооксиду вуглецю при виробництві електродів.....	293
6.3.9	Розрахунок та конструктивне рішення щодо розташування каталітичного реактора окиснення СО.....	297
6.4	Розробка науково-технічних рішень окиснення монооксиду вуглецю шляхом застосування газобетону, модифікованого оксидами $Mn^{4+}$ , $Fe^{2+}$ , $Fe^{3+}$ , $Cu^{2+}$ , $Cr^{3+}$ .....	304
6.4.1	Ефективність каталітичного окиснення монооксиду вуглецю при застосуванні газобетону, модифікованого оксидами металів та їх сумішшю.....	304
6.4.2	Механічні характеристики зразків газобетонних каталізаторів.....	306
6.4.3	Структурні параметри поверхні зразків термообробленого та термонеобробленого модифікованого газобетону.....	308
6.4.4	Конструктивне рішення щодо розташування каталітичних газобетонних блоків для окиснення СО.....	311
6.5	Ефективність каталітичного окиснення летких смолистих речовин при застосуванні оксидно-металевих каталізаторів на основі цеоліту та газобетону	316
	Висновки до Розділу 6.....	319
	<b>РОЗДІЛ 7 ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ ГАЗИФІКАЦІЇ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ У БАРАБАНІ-ОХОЛОДЖУВАЧІ ОБЕРТОВОЇ ПЕЧІ.....</b>	<b>322</b>
7.1	Математична модель задачі газифікації вуглецевого матеріалу в барабані-охолоджувачі обертової печі прожарювання.....	322
7.2	Числова модель процесу газифікації сипкого вуглецевого матеріалу.....	330
7.3	Обґрунтування доцільності процесу газифікації вуглецевого наповнювача в барабані-охолоджувачі обертової печі. Верифікація числової моделі.....	334

Висновки до Розділу 7.....	347
ВИСНОВКИ.....	348
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	351
ДОДАТОК А Програмне забезпечення для розрахунку каталітичного реактора.....	391
ДОДАТОК Б Конструктивні характеристики каталітичних газобетонних блоків.....	397
ДОДАТОК В Розрахунок похибок вимірювання фізичних величин.....	402
ДОДАТОК Г Документи, що підтверджують впровадження результатів роботи.....	412

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

КПІ імені Ігоря Сікорського – Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»;

НДЦ «РТ» – науково-дослідний центр «Ресурсозберігаючі технології»;

CFD – Computer Fluid Dynamics;

DPM – Discrete Phase Models;

DEM – Discrete Element Methods;

RANS – Reynolds averaged Navier-Stokes equations;

PDF – Probability density function;

MP-PIC – multiphase particle-in-cell;

CFD-DEM – Discrete Element Methods;

DOM – discrete ordinates method;

v\_inlet – velocity inlet;

p\_outlet – pressure outlet;

ГУ – граничні умови;

НС – надзвичайна ситуація;

КІ – критична інфраструктура;

ПОМ – поліоксометалати типу Кеггіна;

ВЕТ – Брунер-Еммет-Теллер;

ВІН – Барретт-Джойнер-Халенда;

DFT – Density functional theory;

ГДКм.р. – максимально разова гранично допустима концентрація;

АВК – автоматизований вимірювальний комплекс;

ТХА – хромель-алюмелева термопара.

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Захист повітряного басейну від забруднення токсичними викидами є надзвичайно важливим для України, де, не дивлячись на помітне скорочення промислових виробництв, значна частина потужних металургійних комбінатів, теплових електростанцій, підприємств по коксуванню вугілля, включаючи виробництво вуглеграфітової електродної продукції, нафтопереробних та хімічних підприємств суттєво забруднюють атмосферне повітря.

Монооксид вуглецю відноситься до одного з домінуючих забруднювачів навколишнього середовища. Так, в світі щорічно викидається в атмосферу 350–600 млн т монооксиду вуглецю в результаті антропогенної діяльності людини. За даними Державної статистичної служби, в Україні у 2019 році стаціонарними джерелами було викинуто у повітря 748,4 тис. т монооксиду вуглецю.

З екологічної точки зору СО – високотоксичний газ, небезпечний для життя, який призводить до гіпоксії, задухи і раптової смерті. Летальність від отруєння СО, що складає 17,5 % від загальної кількості інгаляційних отруєнь, становить найбільшу частку зареєстрованих смертельних інтоксикацій газами в світі у випадках, не пов'язаних з пожежею. Передбачається, що число жертв несмертельного отруєння, які страждають від постійного розладу нервової системи, перевищує вищезазначену цифру. Величина небезпеки для здоров'я, фатального і не фатального характеру, яка надходить від монооксиду вуглецю, є величезною, і отруєнь відбувається набагато більше, ніж це зараз виявляється.

Найбільша кількість монооксиду вуглецю спостерігається на індустріально розвинених територіях з високою концентрацією видобувних і обробних підприємств. У Запорізькій області, що входить в трійку найзабрудненіших областей України разом з Донецькою та Дніпропетровською, підвищене техногенне навантаження на повітря формується не тільки через значну кількість екологічно небезпечних об'єктів України, але й у зв'язку з неефективною роботою газоочисних споруд. Зокрема, скупчення в місті Запоріжжя промислових підприємств, таких як: ПАТ «Запоріжсталь», ПАТ «Запорізький завод феросплавів», ПрАТ «Український



графіт», ПрАТ «Запоріжжкокс» та інші призвело до утворення території значного техногенного впливу. У складі викидів вказаних підприємств частка монооксиду вуглецю досягає 40–80 %.

З іншого боку, серед українських промислових підприємств ПрАТ «Український графіт» займає одне з чільних місць, будучи провідним виробником у світі вуглеграфітової продукції для сталеплавильних, феросплавних електродугових печей металургійних та машинобудівних підприємств, анодів магнієвих електролізерів, катодів алюмінієвих електролізерів, футеровки доменних, феросплавних печей і електротермічних агрегатів хімічної промисловості тощо. Якщо врахувати, що у викидах ПрАТ «Український графіт» присутній монооксид вуглецю у кількості 42 %, в цілях підвищення екологічної безпеки підприємства та впровадженню в виробничий процес концепції більш чистого виробництва необхідно розробляти заходи по зниженню викидів монооксиду вуглецю димових газів, що утворюються, головним чином, у печах випалювання при виробництві електродів. При цьому необхідно також враховувати присутність у димових газах смолистих речовин, що значно посилюють негативний вплив монооксиду вуглецю як на працівників електродного виробництва, так і на особливо чутливі групи населення.

Ще одним суттєвим кроком для досягнення світових стандартів більш чистого виробництва є впровадження у виробничий процес подібних підприємств науково-технічних рішень, спрямованих на скорочення питомих витрат природного газу при прожарюванні вуглецевого матеріалу та підвищення енергоефективності печей графітування для отримання високоякісних електродів для металургії. Дані заходи сприятимуть підвищенню конкурентоздатності відповідної продукції на світовій арені, зміцненню стратегічно-важливих секторів вітчизняної економіки та сталому науково-технічному розвитку технології вуглеграфітового і електрометалургійного виробництва.

Таким чином, вирішення проблеми викидів монооксиду вуглецю в атмосферне повітря та зниження його негативного впливу на здоров'я населення в зоні впливу, а також скорочення питомих витрат матеріальних ресурсів та енергії в технологічних процесах на прикладі ПрАТ «Український графіт» є досить актуальним та вимагає

впровадження дієвих та низьковартісних заходів без суттєвого переоснащення виробництва.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційну роботу виконано на кафедрі екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» та у науково-дослідному центрі «Ресурсозберігаючі технології» відповідно до наукових планів фундаментальних і прикладних досліджень НДЦ «РТ» на замовлення ПрАТ «Український графіт» в межах науково-дослідних робіт: «Розробка технічних рішень, спрямованих на зниження концентрації монооксиду вуглецю при роботі печі № 10» (2011 р., № 804/18882/31, автор – виконавець теми); «Научно-техническое сопровождение внедрения процесса продольной графитации» (2017 р., № 804/1780313/21, автор – виконавець теми); «Розробка науково-технічних рішень, спрямованих на зниження вмісту монооксиду вуглецю (CO) у відхідних газах від печі обпалу № 10» (2018 р., № 804/1880245/29, автор – відповідальний виконавець теми); «Розробка технічних рішень з подачі повітря в зону прожарювання обертової печі» (2019 р., № 804/1980350/04, автор – виконавець теми).

**Мета і завдання дослідження.** Метою дисертаційної роботи є створення наукових засад підвищення екологічної безпеки підприємств вуглеграфітового виробництва шляхом впровадження у виробничий процес науково-технічних рішень, спрямованих на зниження викидів монооксиду вуглецю та смолистих речовин димових газів печей випалювання електродів, скорочення питомих витрат матеріальних ресурсів та енергії в технологічних процесах прожарювання вуглецевого матеріалу і графітування електродів.

Для досягнення поставленої мети були сформульовані такі завдання:

- проаналізувати негативний вплив викидів монооксиду вуглецю печей випалювання електродів на прикладі ПрАТ «Український графіт» та оцінити ризик економічних збитків внаслідок надзвичайних ситуацій через наявність шкідливих речовин понад ГДК;
- визначити склад газових викидів печей випалювання електродів та оцінити

вплив компонентів електродних заготовок і пересипки на утворення монооксиду вуглецю та смолистих речовин у газових викидах;

- створити експериментальну установку для проведення процесу випалювання вуглецевих матеріалів і оцінити вплив температури, концентрації кисню в газовій фазі та виду вуглецевого матеріалу на склад газових викидів;

- встановити вплив температури, концентрації кисню, діоксиду вуглецю, парів води та діоксидмарганцевого каталізатора на окиснення термоантрацитного вуглецевого матеріалу пересипки;

- розробити модифіковані оксидами та феритами  $Mn^{4+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ -каталізатори на основі природного цеоліту-кліноптилоліту Сокирницького родовища та оцінити ефективність їх застосування для окиснення монооксиду вуглецю;

- визначити кінетичні особливості процесу окиснення монооксиду вуглецю киснем повітря у присутності діоксидмарганцевого каталізатора на основі цеоліту та провести розрахунок каталітичного реактора окиснення монооксиду вуглецю, розміщеного безпосередньо в печі випалювання електродів;

- розробити модифіковані оксидами та феритами  $Mn^{4+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ -каталізатори на основі промислового газобетону, оцінити ефективність їх застосування для окиснення монооксиду вуглецю та смолистих речовин і надати рекомендації по використанню газобетонних блоків у печах випалювання електродів;

- проаналізувати доцільність застосування діючого обладнання обертових печей прожарювання вуглецевих матеріалів для одержання синтез-газу з використанням відходів виробництва та оцінити вплив однокомпонентної вуглецевої теплоізоляційної шихти у печах графітування на зниження викидів монооксиду вуглецю.

*Об'єктом дослідження* є підвищення екологічної безпеки процесів термооброблення вуглецевих матеріалів на підприємствах вуглеграфітового виробництва.

*Предметом дослідження* є процеси виділення монооксиду вуглецю та смолистих речовин при прожарюванні, випалюванні та графітуванні вуглецевих матеріалів, каталітичного окиснення монооксиду вуглецю та смолистих

речовин.

**Методи дослідження.** Експериментальні дослідження газовиділення проводились безпосередньо у печах випалювання і графітування ПрАТ «Український графіт» та на створених експериментальних установках. Хімічний склад газових викидів визначали за допомогою газоаналізатора VARIO PLUS industrial analyzer MRU air fair. Склад основних елементів зразків каталізаторів на основі цеоліту визначався мікрорентгеноспектральним аналізом шліфа, зламу та поверхні, виконаного при застосуванні скануючої електронної мікроскопії з використанням обладнання SELMI PEM–106I. Даний прилад використовувався також для візуалізації топографії поверхні зразків каталізаторів. Структурні параметри зразків каталізаторів на основі цеоліту та промислового газобетону визначалися низькотемпературними методами адсорбції/десорбції азоту з використанням сорбтометрів Nova Quntachrome 4200e та Sorptomatic 1990 відповідно, застосовуючи методи BET, BJH, DFT. Фазовий склад вищевказаних зразків визначався за допомогою якісного рентгенофазового аналізу на дифрактометрі ДРОН-2. Фазовий склад зразку порошку поверхні каталізатора визначався за допомогою якісного рентгенофазового аналізу, проведеного на дифрактометрі Rigaku Ultima IV. Для визначення вмісту активного компонента каталізатора на поверхні вуглецевого матеріалу пересипки застосовували метод окисно-відновного титрування, на поверхні цеоліту – атомно-абсорбційний метод з використанням спектрофотометру AAS-1N.

Вивчення кінетики процесу окиснення монооксиду вуглецю на одержаному каталізаторі та розрахунок каталітичного реактора окиснення монооксиду вуглецю базувались на роботі реактора з нерухомим шаром каталізатора в режимі ідеального витіснення. Для підтвердження отриманих результатів роботи кінетичного реактора використовувалось програмне забезпечення CHEMCAD 7.1.5.

Дослідження процесу газифікації вуглецевого матеріалу ґрунтувались на методах математичного моделювання на базі DPM для суміші реагуючих газів із врахуванням турбулентного режиму течії, теплового випромінювання та взаємодії з дискретною твердою фазою. Верифікація розробленої числової моделі виконувалась

з використанням програмного продукту ANSYS Fluent з даними розрахунків за програмою CEA NASA.

### **Наукова новизна одержаних результатів:**

- вперше проведено оцінку ризику економічних збитків унаслідок назвичайних ситуацій через наявність шкідливих речовин понад ГДК з урахуванням адаптованого підходу, що застосовується у Європейському Союзі;
- вперше виконано комплексні дослідження з моделювання процесів випалювання вуглецевих матеріалів та встановлено вплив виду вуглецевого матеріалу, температури, концентрації кисню в газовій фазі на склад газових викидів;
- вперше запропоновано для окиснення монооксиду вуглецю використання термоантрацитної пересипки печей випалювання вуглеграфітового виробництва як матеріалу носія для нанесення каталітичного шару активного компонента діоксиду марганцю;
- розроблено окисдно-металеві каталізатори на основі природного цеоліту-кліноптилоліту Сокирницького родовища та отримані нові експериментальні дані щодо їх каталітичних властивостей для окиснення монооксиду вуглецю;
- вперше визначено кінетичні особливості процесу окиснення монооксиду вуглецю киснем повітря у присутності виготовлених зразків окисдно-марганцевого каталізатора на основі цеоліту, що дозволяє стверджувати про перебіг процесу у внутрішньо-дифузійній області, тобто реакція не лімітується дифузією CO з газового потоку до зовнішньої поверхні каталізатора;
- вперше отримано окисдно-металеві пористі каталізатори на основі промислового газобетону, що мають покращені кінетичні характеристики порівняно з каталізаторами на основі цеоліту для окиснення монооксиду вуглецю та смолистих речовин;
- вперше застосовано феритний матеріал в якості перспективної сировини для каталізаторів окиснення CO на основі промислового газобетону, що забезпечує найвищий ступінь конверсії монооксиду вуглецю серед досліджуваних зразків модифікованих матеріалів та гарантує цільове використання отриманих шлаків в

процесах очищення від іонів важких металів травильних розчинів та відпрацьованих електролітів нанесення гальванічних покриттів металургійних виробництв;

- удосконалено теоретичні засади моделювання процесів газифікації частинок вуглецевого матеріалу в континуально-дискретній постановці, що включає тринадцять глобальних реакцій, з яких чотири – гетерогенні і дев'ять – гомогенні, та підтверджує можливість генерації синтез-газу за рахунок спалювання відходів виробництва – пилової фракції коксу і теплоти матеріалу, що надходить з обертової печі;

- дістали подальшого розвитку способи вибору більш дешевої однокомпонентної теплоізоляційної шихти на основі графітованого коксу, що дозволить зменшити витрати природного газу на нагрівання електродів у печах графітування та приведе до суттєвого зниження викидів монооксиду вуглецю.

**Практичне значення одержаних результатів** полягає у розробці інноваційних технічних рішень проблеми очищення димових газів підприємств вуглеграфітового виробництва від шкідливих забруднюючих речовин, а саме отриманні окисдно-металевих каталітичних систем окиснення монооксиду вуглецю і летких смолистих речовин в газовій фазі, що базуються на:

- використанні вуглецевого матеріалу пересипки печей випалювання електродів, при цьому застосування каталізатора відбувається безпосередньо у технологічному процесі термообробки електродних заготовок, що не вимагає спеціального устаткування та не потребує значних капіталовкладень;

- застосуванні дешевого та доступного матеріалу природного походження – цеоліту-кліноптилоліту Сокирницького родовища, який запропоновано розміщувати в контейнерах у вогневих каналах камер, що підігріваються димовими газами, печей випалювання електродних заготовок, що в порівнянні з існуючими аналогами не потребує будівництва окремих споруд каталітичних реакторів;

- створенні промислового газобетону з каталітичними властивостями, сформовані блоки якого, з отворами визначеного розміру, легко та зручно можуть бути встановлені на поверхні пересипки під склепінням камер печей випалювання та демонтовані при завершенні кампанії випалювання.

Екологічну безпечність застосування модифікованої термоантрацитної пересипки в печах випалювання аргументовано тим, що малий відсоток у її складі діоксиду марганцю не спричиняє труднощів утилізації відпрацьованих гранул. Щодо каталізатора на основі цеоліту, його використання обґрунтовано отриманням з відпрацьованих сорбентів для очищення марганцевмісної природної води, простотою утилізації та нетоксичністю у випадку захоронення або зберігання на звалищах. Застосування відпрацьованих газобетонних блоків на виробництві умотивовано приведе до зменшення витрат на будівельні потреби.

Верифікація розробленої числової моделі підтверджує доцільність проведення процесу газифікації вуглецевого матеріалу не в спеціалізованому обладнанні, а в безпосередньо технологічному, зокрема в барабані-охолоджувачі обертової печі. При цьому модернізація барабана-охолоджувача полягає в організації системи подачі вуглецевої пилової фракції разом з водяною парою та розведеного гарячими димовими газами повітря, що надходить у процес газифікації частинок вуглецевого матеріалу. При використанні одержаного синтез-газу з відходів пилової фракції значно зменшуються витрати високовартісного природного газу та забезпечується дотримання вимог екологічної безпеки підприємства.

Натурні випробування з використанням модифікованої діоксидом марганцю пересипки та цеоліту в печах випалювання на ПрАТ «Український графіт» показали, що вказані каталізатори можуть бути успішно використані в промисловості з досягненням нормативу на викиди монооксиду вуглецю в димових газах. Промислове випробування технології отримання каталізаторів окиснення монооксиду вуглецю, проведене на ТОВ «Орієнтир-Буделемент», підтвердило можливість отримання модифікованих феритними матеріалами та діоксидом марганцю газобетонних блоків з високими механічними та каталітичними характеристиками. Впровадження вищевказаних технічних рішень у виробничий процес, включно з використанням в печах графітування однокомпонентної пересипки на основі кам'яновугільного коксового дріб'язку розміром фракції до 6 мм, може принести очікуваний економічний ефект в розмірі 3 млн грн. Оформлені відповідні акти випробувань.

**Особистий внесок здобувача.** Здобувачем сформульовано мету досліджень, визначені методи і розроблені способи досягнення поставленої мети шляхом вирішення окреслених науково-технічних задач, виконані експериментальні дослідження, проведені числові експерименти, теоретично обґрунтовані, математично оброблені, інтерпретовані та узагальнені отримані результати досліджень. В наступних роботах викладені основні результати дисертаційної роботи, які отримані та опубліковані автором самостійно [9, 12] або в співавторстві [1–8, 10–11, 13–31].

Особистий внесок здобувача в спільних друкованих працях:

- математично обґрунтовано необхідність розробки технічних рішень щодо зменшення викидів монооксиду вуглецю на ПрАТ «Український графіт» та розроблено методологію оцінки загроз та ризиків внаслідок надзвичайних ситуацій техногенного походження [7, 10];
- визначено склад газових викидів безпосередньо в печах термообробки вуглецевих матеріалів та оцінено вплив компонентів електродних заготовок і пересипки, температури, концентрації кисню та витрати газової суміші на утворення монооксиду вуглецю і смолистих речовин в викидах [1, 3, 6, 17, 23, 26, 27];
- проведено оцінку впливу кінетичних факторів на вміст монооксиду вуглецю у газових викидах печей випалювання електродів [4, 24];
- проведено порівняльну характеристику застосування каталізаторів різних типів для окиснення монооксиду вуглецю [8];
- досліджено використання термоантрацитної пересипки печей випалювання електродів як матеріалу для нанесення каталізатора діоксиду марганцю для підвищення інтенсивності окиснення монооксиду вуглецю та зниження екологічних ризиків забруднення атмосферного повітря монооксидом вуглецю [5, 7, 10, 25, 28];
- обґрунтовано комплексне використання природного цеоліту-кліноптилоліту Сокирницького родовища в якості екологічно безпечного складового компонента каталізаторів окиснення монооксиду вуглецю [16, 21];
- досліджено окисдно-марганцеві каталізатори на основі цеоліту та розроблено технічне рішення для їх використання шляхом розміщення в контейнерах в камерах



печі випалювання [11, 29];

- визначено кінетичні особливості процесу окиснення монооксиду вуглецю киснем повітря в присутності виготовленого оксидно-марганцевого каталізатора на основі цеоліту [19, 20];

- визначено ефективність застосування феритних матеріалів в якості каталізатора окиснення монооксиду вуглецю та підтверджена можливість комплексного використання магнетиту в природоохоронних заходах [2, 13, 14, 22, 30];

- запропоновано технічне рішення з подачі повітря разом з вуглецевою пиловою фракцією та гарячими димовими газами в зону прожарювання обертової печі для генерації та використання синтез-газу [15];

- встановлено температурну залежність концентрації монооксиду вуглецю під час нагрівання багатокомпонентної та однокомпонентної теплоізоляційної шихти [18, 31].

Моделювання процесу газифікації вуглецевого матеріалу здійснювалось разом із к.т.н., с.н.с. Лелекою С. В.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення та результати дисертаційної роботи були повідомлені та обговорені на наступних наукових конференціях: науковій конференції молодих учених «Охорона водного басейну та контроль якості води» (Київ, 2004); VII Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні» (Миколаїв, 2012); The IX International Youth Science Environmental Forum «Ecobaltica-2012» (Санкт-Петербург, 2012); XX, XXI Міжнародних науково-практичних конференціях «Екологія. Людина. Суспільство» (Київ, 2019, 2020); XIII Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми екології та енергозбереження» (Миколаїв, 2019); X Міжнародній науково-практичній конференції «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем» (Чернігів, 2020); X Всеукраїнській науково-практичній Інтернет-конференції «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку» ТЕБ-2020 (Ірпінь, 2020); VIII Scientific conference «Fundamental and applied research in modern science» (Харків, 2020); VI Міжнародній науково-технічній конференції «Комп'ютерне моделювання та оптимізація складних систем» (Дніпро, 2020).

**Публікації.** За темою дисертаційної роботи опубліковано 31 наукову працю, в тому числі: 2 монографії, 19 статей у наукових фахових виданнях, з яких 5 статей у виданнях, індексованих у наукометричній базі Scopus (Q2, Q3), 10 тез доповідей у збірниках матеріалів конференцій.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається з вступу, 7 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел (385 найменувань на 40 сторінках) і 4 додатків (на 26 сторінках), 113 рисунків, 57 таблиць. Обсяг основного тексту становить 323 сторінки, з них площу 31 сторінки повністю займають рисунки та таблиці. Загальний обсяг роботи складає 417 сторінок.

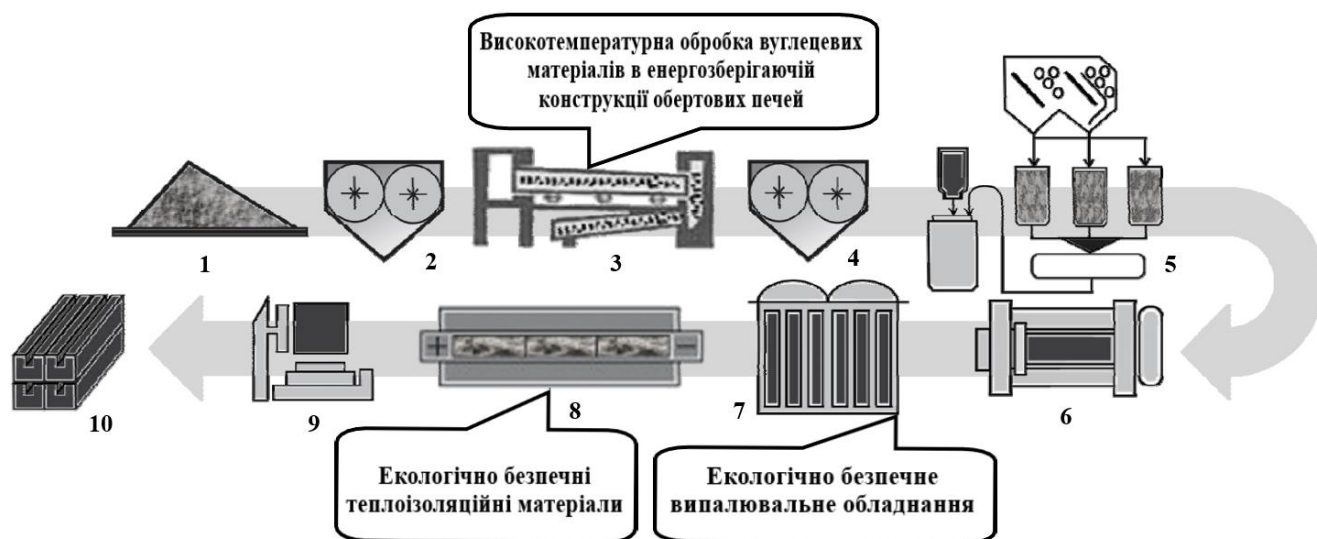
## РОЗДІЛ 1

# СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ ПРОЦЕСІВ ОЧИЩЕННЯ ДИМОВИХ ГАЗІВ ПІДПРИЄМСТВ ВУГЛЕГРАФІТОВОГО ВИРОБНИЦТВА ВІД МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ ТА ЛЕТКИХ СМОЛИСТИХ РЕЧОВИН

Серед пріоритетних напрямків росту економіки України та інших держав важливе місце відводиться розвитку сучасних конкурентоздатних підприємств чорної та кольорової металургії. До важливих галузей металургії відноситься виробництво вуглеграфітової електродної продукції, яка широко використовується для функціонування сталеплавильних, феросплавних електродугових печей металургійних та машинобудівних підприємств, а також застосовується в якості анодів магнієвих електролізерів, катодів алюмінієвих електролізерів, футеровки доменних, феросплавних печей і електротермічних агрегатів хімічної промисловості та іншого обладнання спеціального функціонального призначення з особливими вимогами до фізико-хімічних і механічних властивостей матеріалів [1, 32]. Якість електродної продукції визначає один з найважливіших економічних показників виробництва металів, такий як витрата електродів, проте обумовлює значні енерговитрати та вимагає проведення відповідних заходів з енергозбереження та захисту здоров'я населення від впливу шкідливих виробничих факторів, в першу чергу, викидів монооксиду вуглецю та смолистих речовин [33, 34–36].

З метою підвищення екологічної безпеки електродного виробництва, а також впровадження у виробничий процес концепції чистого виробництва, необхідно розробляти заходи по зниженню викидів монооксиду вуглецю та смолистих речовин димових газів, що утворюються, головним чином, у печах випалювання (7) та графітування (8) електродів (рис. 1.1). До того ж, створення енергозберігаючої конструкції обертових печей (3) дозволить зменшувати емісію шкідливих компонентів димових газів, враховуючи зниження споживання газоподібного енергоносія та використання відходів виробництва.

Таким чином, досягнення світових стандартів більш чистого виробництва сприятиме підвищенню конкурентоздатності виробників електродної продукції,



1 – вуглецевмісна сировина; 2 – подрібнення сировини; 3 – прожарювання сировини; 4 – подрібнення прожареної сировини; 5 – приготування вуглецевої маси; 6 – пресування «зелених» заготовок електродів; 7 – випалювання «зелених» заготовок електродів; 8 – графітування електродів; 9 – механічна обробка електродів; 10 – готові вироби

Рисунок 1.1 – Технологія отримання вуглеграфітової продукції

зміцненню стратегічно-важливих секторів економіки та сталому науково-технічному розвитку технології вуглеграфітового та електрометалургійного виробництва.

## 1.1 Особливості екологічної небезпеки використання обладнання для термообробки вуглецевих матеріалів

### 1.1.1 Сучасний стан проведення процесу випалювання вуглецевих електродних заготовок у печах Рідгамера

Принцип роботи випалювального обладнання полягає в тому, що охолоджені після пресування так звані «зелені» заготовки завантажують у спеціальні печі, пересипають термоантрацитним вуглецевим зернистим матеріалом і замурують, після чого випалюють без доступу повітря протягом 20–40 діб. Температура пересипки печі сягає 950–1250 °С. Випалювання пресованих електродних заготовок проводять за визначеним графіком і швидкістю для забезпечення необхідної якості

електродної продукції, у результаті чого відбувається спікання у міцні моноліти частинок вуглецевого матеріалу і сполучного кам'яновугільного пеку. Фактично результатом випалювання є формування зі сполучного кам'яновугільного пеку цементуючої коксової решітки. Процес відбувається в наступній послідовності: а) термічна деструкція сполучного кам'яновугільного пеку; б) утворення з нього напівкоксу; в) перехід сполучного кам'яновугільного пеку з мезофази в кокс. Випалена таким чином заготовка набуває ряд властивостей, які дозволяють або безпосередньо використовувати її в якості електрода, або піддавати її подальшій термічній обробці – графітуванню.

У процесі випалювання у вуглецевих заготовках протікають фізико-хімічні процеси, які супроводжуються зміною агрегатного стану. Напочатку процесу випалювання заготовка розм'якшується внаслідок розплавлення сполучного кам'яновугільного пеку, потім знову твердне у результаті його коксування. На перших стадіях випалювання з пресованих заготовок видаляються леткі сполуки зі сполучного кам'яновугільного пеку. Пересипка, яка щільно огортає заготовки, запобігає їх деформації у період розм'якшення. Для запобігання інтенсивного виділення летких сполук та розтріскування випалюваних виробів на цій стадії швидкість підвищення температури повинна бути невеликою. На стадії коксування довга витримка, близько 50 годин, при максимальній температурі випалення дозволяє отримати вуглецеві вироби з підвищеною густиною. Загалом переходи агрегатного стану супроводжуються зміною розмірів (розширенням і усадкою) та втратою ваги заготовок електродів.

У світовій практиці виробництва електродної продукції найбільш поширено використовують такі типи випалювальних печей: багатокамерні кільцеві закриті типу Рідгамера [37, 38] та багатокамерні кільцеві відкриті переважно для виробництва анодних блоків [39–41], багатокамерні кільцеві закриті для випалення заготовок в контейнерах при прямому нагріванні газами [42], електричні для випалення спеціальної вуглецево-графітової продукції невеликого перерізу високої якості [43], тунельні для повторного швидкісного випалювання продукції, яка просочена пеком

[38], з висотною подиною для випалювання великогабаритних заготовок при прямому нагріванні газами у контейнерах [38].

На сьогоднішній день компанія Рідгамер є єдиним в світі постачальником багатокамерних кільцевих печей випалювання вуглеграфітової продукції, здатним надати повномасштабні рішення і перевірені часом технології пічного обладнання для випалу анодів, катодів та електродів, поряд з вузькоспеціалізованими рішеннями по виробництву спеціальних вуглеграфітових виробів [44].

Багатокамерні печі споруджуються з кількістю камер від 20 до 32. Всі камери розташовуються у два паралельних ряди. Печі працюють на газоподібному паливі, яке підводиться до кожної камери по газопроводах, що розташовані по обидві сторони кожного ряду камер. За допомогою спеціальних пристроїв газ може бути направлений у будь-яку камеру. Повздовж печі по обох зовнішніх сторонах розташовуються газоходи для виведення димових газів. Будь-яка камера за допомогою спеціального устаткування може бути під'єднана до газоходу. Газохід в свою чергу з'єднаний з димовою трубою.

У печах Рідгамера газоподібне паливо (природний газ) спалюється за допомогою пальників, що вмонтовані в край склепіння зі сторони руху «вогню» з направленням факелу у вогневі канали (колодязі), що слугують для перетоку продуктів згорання із попередньої камери до наступної.

Камера печі складається із безпосередньо касет, в які завантажуються випалювальні заготовки, бокових стін і простінку, по якому камера межує із сусідньою камерою. Камера поділена на три або шість касет (муфелів). Кожна з камер печі працює за періодичним циклом, а піч в цілому – за безперервним циклом. Багатокамерна закрита піч на всю висоту занурюється у ґрунт, склепіння зроблене знімним.

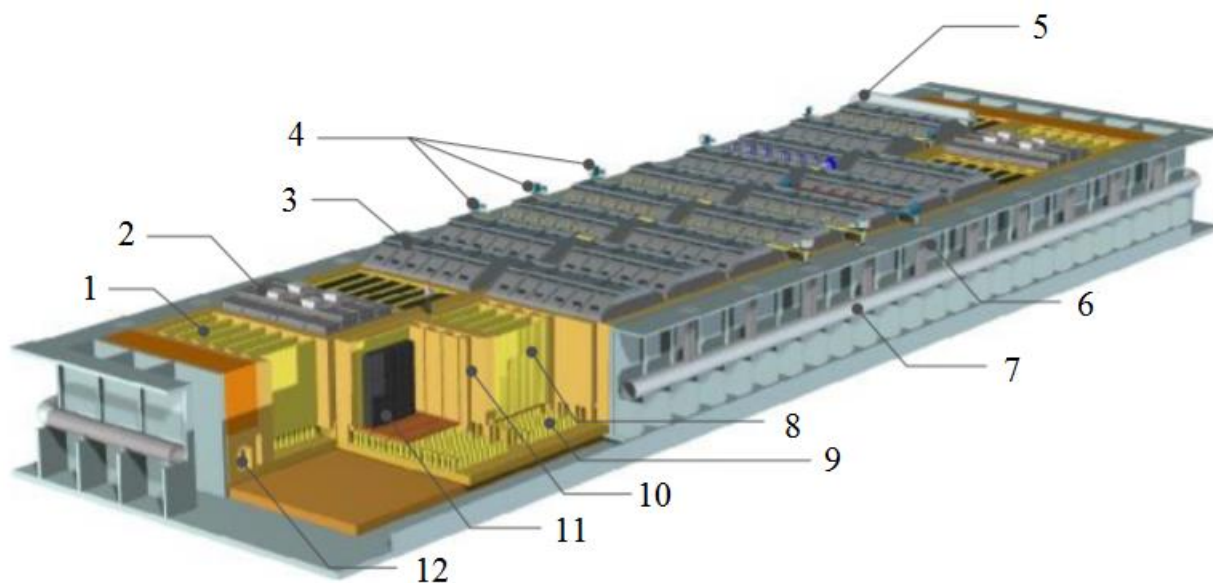
Процес випалювання можна здійснювати, коли на вогні знаходиться одна або декілька камер, а решта обігріваються за рахунок теплоти димових газів, що відходять. Декілька камер знаходиться на охолодженні. Діючі багатокамерні печі характеризуються великим перепадом температури як між газовою фазою і максимальною температурою в завантаженні 200–300 °С, так і по висоті

завантаження в робочому просторі камери 200–250 °С. Основний перепад температур у завантаженні до 130–200 °С характерний для верхньої половини камери, а в нижній частині він не перевищує 70–80 °С. Практично цей перепад зберігається протягом всього періоду нагрівання і дещо зменшується у процесі ізотермічної витримки при максимальній температурі у газовому середовищі 1200–1250 °С.

У порівнянні з багатокамерними печами тунельні печі та печі з викотною подиною відрізняються зменшенням перепаду температур по висоті робочого об'єму камер. Це дозволяє в більшій мірі спалювати леткі смолисті речовини, що виділяються в процесі випалювання [45], і дає можливість економити паливо та знижувати техногенний вплив на довкілля за рахунок зменшення викидів як монооксиду та діоксиду вуглецю, так і поліциклічних ароматичних вуглеводнів, які суттєво підвищують ризик розвитку хронічних захворювань органів дихання [46].

В Україні на підприємстві по виробництву електродів ПрАТ «Український графіт» використовують багатокамерні кільцеві закриті печі Рідгамера (рис. 1.2). Особливістю використання багатокамерних печей Рідгамера є використання вуглецевого зернистого матеріалу (2) для пересипки встановлених в печі для випалювання електродних заготовок (10). Застосування пересипки попереджує деформацію і окиснення «зелених» заготовок. Робочий об'єм печі має вид камери, в якій розміщуються випалювальні заготовки електродних виробів та матеріал пересипки. Кожна камера печі (1) складається з касет, стіни і подина яких утворюють газові канали (7), (8), через які продувається газоповітряна суміш, що утворилась після спалювання газоподібного палива. Зверху камера вкривається термоізоляційним укриттям (4), що представляє собою металеву конструкцію, футеровану зсередини вогнетривкою теплоізоляцією. Стіни камер викладаються фасонною шамотною цеглою, подина встановлена на цегляній кладці у вигляді стовпчиків, встановлених на фундаментній плиті.

Однією із основних вимог при випалюванні заготовок є необхідність підтримання відновного газового середовища для попередження окиснення як пересипки так і заготовок. Згідно [1, 4, 47] утворення монооксиду вуглецю у димових газах печей відбувається як за рахунок часткового окиснення матеріалів заготовок,



1 – камера з касетами; 2 – пересипка; 3 – рампи з пальниками; 4 – склепіння; 5, 6 – обладнання для відведення і транспортування димових газів, відповідно; 7, 8 – торцеві і бічні муфельні канали, відповідно; 9 – подина; 10 – заготовки; 11 – цегляна кладка; 12 – бетон

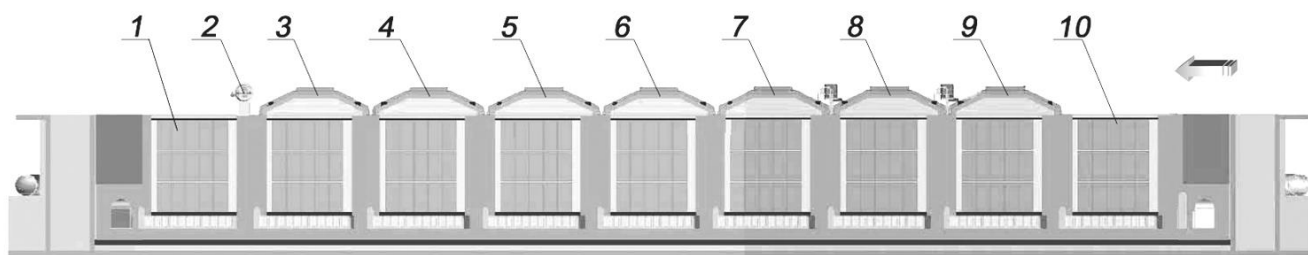
Рисунок 1.2 – Конструкція багатокамерної печі Рідгамера для випалювання вуглеграфітової продукції [44]

так і, що вірогідніше, пересипки. Як показали багаторазові дослідження, зменшення маси пересипки за весь цикл термообробки складає близько 6 % [1, 3, 47].

Процес випалювання в групі камер печі Рідгамера представлено на рис. 1.3. Камери печі знаходяться в безпосередній близькості одна від одної і сполучені між собою по торцях каналами для послідовного переходу газів із однієї камери в іншу.

За регламентом роботи печі передбачено встановлення рампи з пальниками для спалювання газоподібного палива в камерах з порядковими номерами (7) та (8), що знаходяться «під вогнем» (рис. 1.3). В цих камерах досягається максимальна температура процесу. Газоподібне паливо після змішування з повітрям або димовими газами, що рухаються протитечією з камер (9) та (8), згоряє під склепінням і у вогневих каналах камер (7) та (8). Утворена газова суміш не відводиться у димову





1 – камера на завантаженні; 2 – обладнання для відведення димових газів; 3-6 – камери, що підігріваються димовими газами камер 7, 8; 7, 8 – камери «під вогнем»; 9 – камера на охолодженні; 10 – камера на розвантаженні

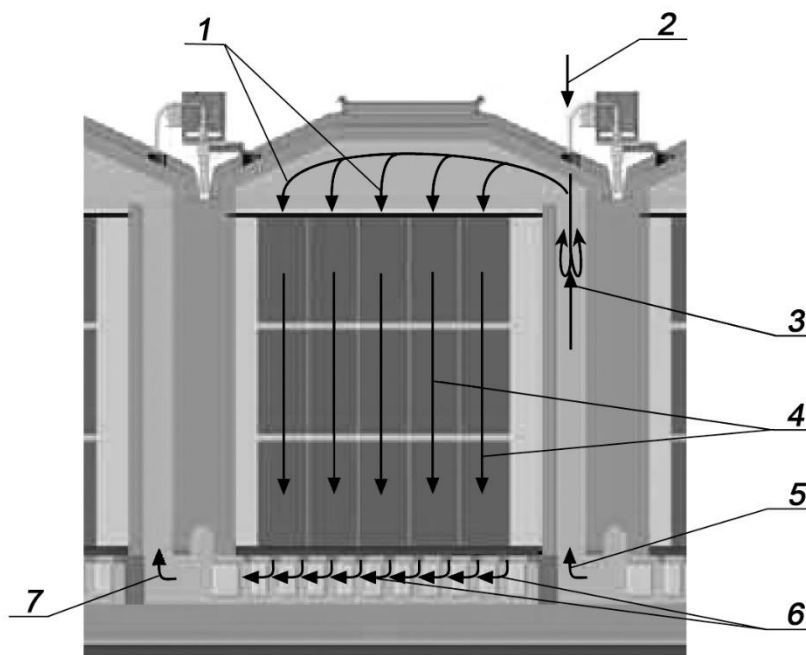
Рисунок 1.3 – Схема багатокамерної печі випалювання Рідгамера [44]

трубу, а проходить послідовно через камери від (6) до (3) та нагріває завантажені в них заготовки електродів. Температура газової суміші знижується при переході від камери до камери до 180–200 °С, після чого газова суміш відводиться на очищення.

Повітря, необхідне для спалювання газоподібного палива, проходить через відкриті канали камери охолодження (9), в якій знаходяться випалені заготовки та пересипка з температурою до 1000 °С, внаслідок рекуперативного теплообміну нагрівається і подається до камери (8) з температурою не нижче 400 °С. Доцільність використання теплоти димових газів на відміну від рекомендацій [48] обґрунтовується тим, що при витраті газових викидів близько 40000 м<sup>3</sup>/год [7] розраховані втрати теплоти можуть скласти понад 1 МВт, що еквівалентно близько 100 м<sup>3</sup>/год газоподібного палива.

Після закінчення випалювання в камері (8) подача газоподібного палива у пальник камери (8) припиняється, і підведення палива переноситься у пальники камер (6) і (7). Камера (8) перестає бути «під вогнем», а камери (6) і (7) переходять у стан «під вогнем». Камери (8) і (9) перебувають на стадії охолодження. В камері (10) при досить низьких температурах здійснюють розвантаження випалених заготовок, а в камері (1) відбувається завантаження «зелених» заготовок. Отже, процес випалювання проходить безперервно з певною циклічністю. З опису принципу випалювання зрозуміло, що має місце переміщення позиції камери «під вогнем» і пальників для спалювання палива. Такі печі називаються печами «з рухомою зоною вогню».

Рух димових газів через камеру печі від попередньої до наступної здійснюється по такому газовому тракту (рис. 1.4): нагріте повітря піднімається по вогневому каналу (5) під склепіння (1), де відбувається змішування з газоподібним паливом (2) та його згоряння (3), після чого гарячі димові гази по муфельних каналах (4) рухаються через простір між стовпчиками подиної (6) до входних вікон наступної камери (7). Рух димових газів забезпечується димососами.



1 – гарячі димові гази під склепінням, 2 – подача газоподібного палива (природного газу), 3 – горіння, 4 – гарячі димові гази у муфельних каналах, 5, 7 – нагріте повітря і димові гази, відповідно, 6 – рух димових газів під подиною

Рисунок 1.4 – Схема руху газів камери печі випалювання [44]

Як відзначено у роботі [49], на ПрАТ «Український графіт» у процесі випалювання «зелених» заготовок за визначеним графіком і швидкістю для забезпечення необхідної якості електродної продукції в димових газах утворюється значна кількість монооксиду вуглецю. Функціонування сучасного промислового підприємства повинно відбуватись відповідно до принципів сталого розвитку, що, в свою чергу, орієнтується на виконання вимог із захисту довкілля, зокрема, контролю викидів димових газів. Наразі для підприємства, окрім систематичного моніторингу

складу димових газів, нагальним є вирішення питання зменшення техногенного впливу на навколишнє середовище [50]. В кінцевому випадку, пошук, розробка і впровадження дієвих рішень по зниженню утворення СО в процесі випалювання електродів перетворить даний процес в екологічно чисту складову електродного виробництва на ПрАТ «Український графіт».

### **1.1.2 Підвищення екологічної безпеки процесу графітування вуглецевих електродних заготовок у печах Ачесона**

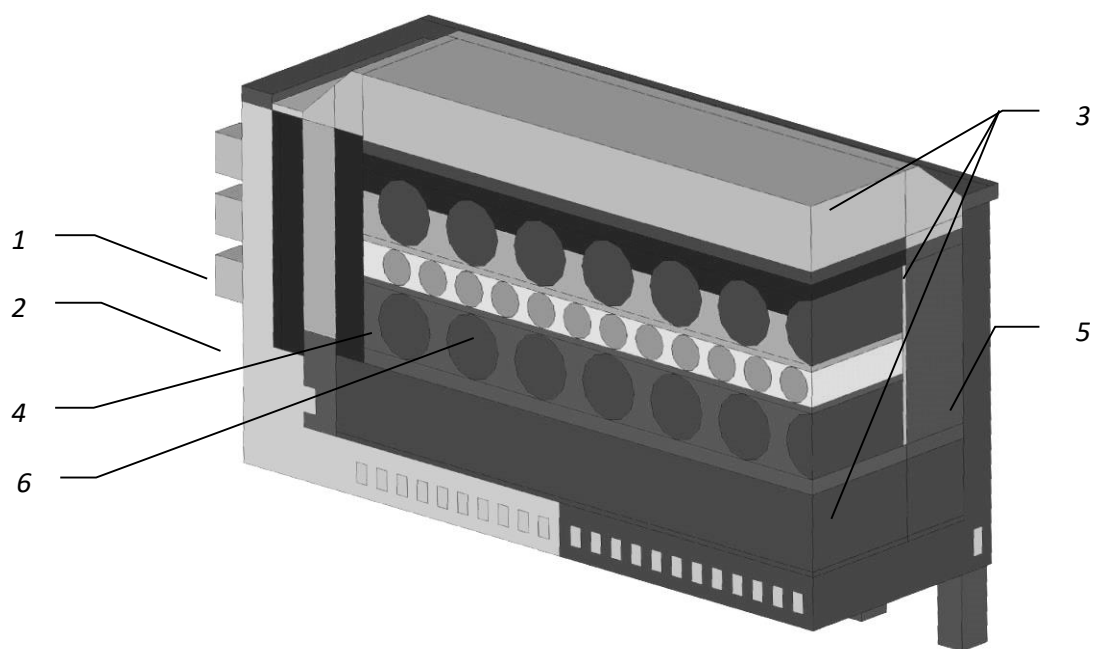
Технологічна операція графітування вуглецевих матеріалів є заключною стадією тривалого й багатопередільного процесу виготовлення всіх видів графітованих виробів, у тому числі й електродів. Графітуванню передусім піддають заготовки, що пройшли випалювання, у результаті якого заготовки набувають значну й нерівномірну пористість та анізотрію. Проте потрібні електропровідність і теплопровідність, а також низькі фрикційні властивості вироби набувають саме в процесі графітування [18]. Крім того, готові графітовані вироби мають задовільняти й іншим експлуатаційним показникам, зокрема міцність і підвищення реакційної здатності до окиснення, що формуються під час графітування.

Графітування заготовок відбувається в електричних печах опору при температурах вищих 2500–3200 °С [51, 52]. Для отримання якісних вуглеграфітових виробів температура обробки має перевищувати 2800 °С [53, 54]. Якість продукції графітування визначається низьким питомим електричним опором з величиною 5–7 мкОм·м, наявністю однорідних механічних властивостей електродних заготовок, що дозволяє використовувати їх в якості електродів дугових електропечей [38, 55]. Якість готової графітованої продукції визначається як рівнем температури в печі графітування, так і рівномірністю властивостей графітованих виробів. Рівномірність температурного поля у печі графітування може бути досягнута правильним вибором пересипкових і теплоізоляційних матеріалів [56].

У процесі графітування випалених заготовок відбувається перебудова структури вуглецевих матеріалів. Початок переходу вуглецевих речовин в стан графіту (або до тривимірної впорядкованості) відповідає температурам 1000–1400 °С.

Закінчуються ці процеси залежно від способу утворення вуглецевого незграфітованого матеріалу і виду використаної сировини при температурах приблизно від 2500 до 3200 °С.

У печі графітування заготовки розміщують симетрично по рядах, а проміжки між ними пересипаються струмопровідним сипучим матеріалом (коксом). Таким чином, утворюється безперервний послідовний електричний ланцюг: пересипка-заготовка-пересипка (рис. 1.5). Внутрішня закладка печі (заготовки (6) і струмо-



1 – струмопровідні електроди, 2 – торцеві стіни, 3 – теплоізоляційна шихта, 4 –  
кернова пересипка, 5 – бічні стінки, 6 – заготовки (електроди)

Рисунок 1.5 – Схема печі графітації (піч Ачесона) [47]

провідна пересипка (4)) називається «кern». Для запобігання втрат теплоти і окиснення керна заготовки та кернова пересипка вкриваються шаром теплоізоляції (3). Вуглецева теплоізоляційна шихта відіграє роль не тільки теплоізолятора, але й активного електричного опору. Вона повинна містити не менше 75 % фракції 2 мм. Вміст вологи в шихті значно впливає на її теплоізоляційні властивості. У процесі нагрівання печі відбувається інтенсивне випаровування вологи, що призводить до стрибкоподібної зміни фізичних властивостей пересипки, так як теплопровідність

шихти підвищується із ростом вологості. Але одночасно створюються передумови для витоку струму та знижується ефективність використання електроенергії завдяки конверсії пари при температурах вище 650 °С, яка супроводжується газифікацією керованого коксу зі значним поглинанням теплоти. Продуктами реакції газифікації є монооксид вуглецю і водень, які частково видаляються в оточуюче середовище, і частково, проходячи через шари теплоізоляції, вступають у реакції з утворенням води і метану. Використання шихти рекомендується із вмістом вологи 3–4 % [57].

Натепер у переважно застосовуваних на ПрАТ «Український графіт» печах графітування Ачесона використовується синтетична теплоізоляційна шихта (до 10 мм) з висотою шару 4 м. До складу шихти входить сирий, графітований коксовий дріб'язок, деревна тирса й пісок, так як однією з основних вимог до теплоізоляційної шихти печей графітування є відсутність плавлення компонентів шихти при високих температурах. Температура плавлення піску складає 1700 °С, тоді як суміш піску і вуглецевого матеріалу при температурі 1500–1600 °С утворює SiC, який зберігає свої властивості та не плавиться до 2300 °С [32]. У результаті проведення математичного моделювання [51] було показано, що при використанні електропровідної шихти з коксу, тирси та піску існує незначний вплив електропровідності на розподіл температури у печі графітування. Це дає можливість припустити заміну багатокомпонентної шихти на однокомпонентну на основі тільки коксу з раціональним дисперсним складом, що повинно сприяти поліпшенню екологічного стану електродного виробництва.

Графітування вуглецевих матеріалів відбувається у газовому середовищі, причому прискорення процесу графітування залежить від присутності кисню в газовому середовищі [58].

Тому, так само як і для випалювальних печей, проблема викидів монооксиду вуглецю при роботі печей графітації має визначальне значення. На відміну від випалювальних печей, де має місце виділення летких речовин із сполучного пеку, джерелами утворення СО у печах графітування є тільки тверді вуглецеві матеріали: дріб'язок пересипки і теплоізоляційна шихта, а також електродні заготовки. Детальне дослідження газових викидів у печах графітації проводилося авторами роботи [59].

Згідно з даними авторів зазначеної роботи газові викиди у процесі графітації являють собою суміш, склад якої представлений в табл. 1.1. Як видно з табл. 1.1, найбільша кількість викидів СО утворюється при використанні коксу в якості теплоізоляційної шихти. Тобто можна сказати, що кокс виявляє до окиснення найвищу реакційну здатність.

Таблиця 1.1 – Газові викиди за кампанію графітації [59]

Вид тепло-ізоляції	Витрата тепло-ізоляції на 1 т виробів, т/т	Витрата газо-повітряної суміші через піч, (м <sup>3</sup> /год)/ т	Масова доля викидів, %							
			Загалом	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Смолисті речовини	Пил
Суміш	1,41	100–220	19,62	0,39	0,11	7,58	10,73	0,81	–	–
Кокс	1,95	1300–1700	100	1,82	1,22	44,16	52,47	0,26	0,01	0,06
Антрацит	2,14	500–900	90,58	4,02	2,57	18,45	64,93	0,27	0,08	0,26

Як визначено експериментальними дослідженнями щодо екологічного стану печей графітування № 28 (постійного струму), № 47 (змінного струму) на ПрАТ «Український графіт» [47], максимальні концентрації монооксиду вуглецю, виміряні в газозбірниках, сягали для обох печей близько 14000 мг/м<sup>3</sup>. Причому, дані концентрації фіксувались для печі № 28 при проходженні близько 0,25 відносного часу кампанії графітування, в той же час для печі № 47 – 0,6 відносного часу кампанії (тривалість процесу графітування може складати від 10 до 70 годин). Цікавим є той факт, що спостерігається відповідність між характером підвищення концентрації монооксиду вуглецю та характером збільшення температури надкернової пересипки. Тобто, монооксид вуглецю утворюється за рахунок згоряння вуглецевого матеріалу пересипки. Як показали дослідження, монооксид вуглецю утворюється при температурі верхнього шару теплоізоляції не нижче 500 °С, що відповідає температурі самозаймання вуглецю та обумовлює наявність достатньої кількості

кисню в димових газах печі, які знаходяться в порожнинах теплоізоляційного матеріалу.

Крім того, на вихід монооксиду вуглецю впливає швидкість руху повітря в шарі пересипки. При швидкості подачі повітря 0,1–0,2 м/с монооксид вуглецю встигає окиснитись киснем до діоксиду вуглецю, що значно зменшує його викиди з димовими газами.

Утворення монооксиду вуглецю також пов'язане з проходженням процесу відновлення  $\text{CO}_2$  вуглецем коксу, що при температурі 1300 °C збільшує викиди CO на 80 %.

Авторами [31] запропоновано більш дешеву та ефективну однокомпонентну синтетичну теплоізоляційну шихту на основі графітованого коксу. Синтетична шихта має низький коефіцієнт теплопровідності й високий питомий електричний опір, але потребує значних фінансових витрат на її виробництво в обертових печах та очищення вихідних газів зазначених печей в основному від монооксиду вуглецю [31].

В разі заміни багатокомпонентної пересипки на однокомпонентну в печах графітування виміряна максимальна концентрація монооксиду вуглецю при температурі 600 °C знижується на 20 % [31, 32]. Даний факт можна пояснити тим, що в складі багатокомпонентної шихти міститься 10 % тирси, при піролізі якої за температури вище 250 °C спостерігається вихід ароматичних складових, які в умовах недостатньої кількості кисню неповністю згоряють з утворенням монооксиду вуглецю [60]. Також у зв'язку із високим вмістом піску при температурі 1670 °C в теплоізоляційній шихті відбувається відновлення кремнію вуглецем з утворенням монооксиду вуглецю [61].

У результаті математичного моделювання теплоенергетичного стану промислової печі графітування Ачесона на ПрАТ «Український графіт» було показано, що однокомпонентну теплоізоляцію доцільно використовувати із вмістом сирого коксового дріб'язку не менше 50 мас. %. У цьому разі порівняно з використанням синтетичної шихти спостерігається не лише зниження температури заготовок (середньооб'ємна температура по всіх рядах зменшується з 3470 °C до 3220

°C), а й суттєве вирівнювання температури по осі заготовки (перепад температури по всіх рядах заготовок зменшується на 580 °C).

На основі результатів визначення теплофізичних властивостей та числового моделювання температурних полів в об'ємі печі графітування Ачесона підібрано ресурсоенергозберігаючу екологічно ефективну вуглецеву теплоізоляційну шихту, що складається із зерен сирого та графітованого коксу 50/50 % (за мас.) розміром до 2 мм включно [31]. При переході у використанні від багатокомпонентної шихти до однокомпонентної відбувається зниження питомої витрати енергії з 6500 до 6150 кВт·год/т відповідно [32].

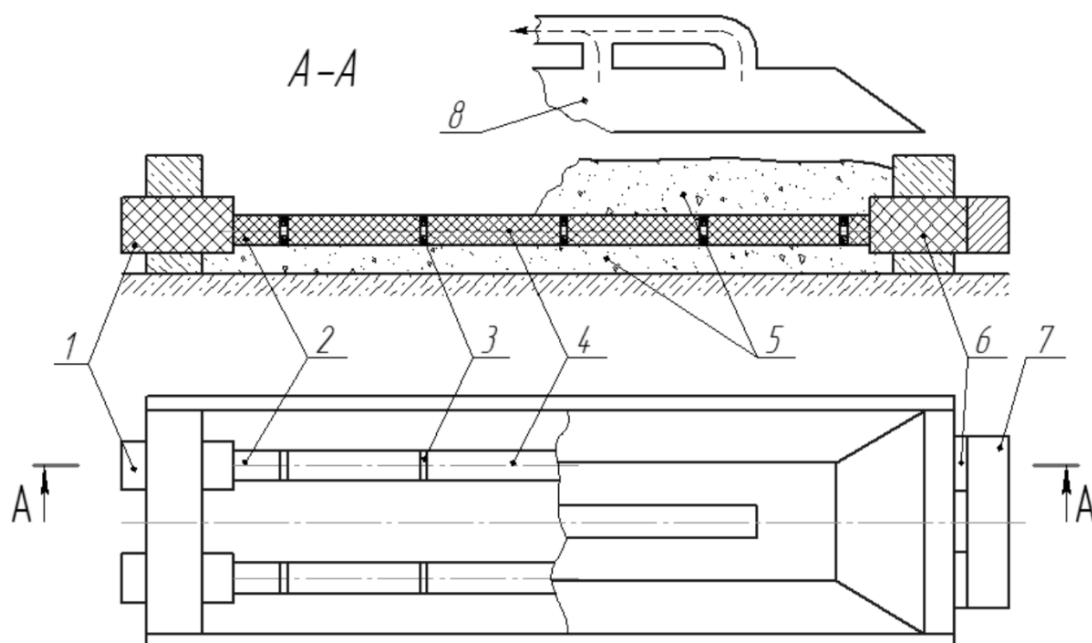
### **1.1.3 Аналіз конструктивно-технологічних методів складання колон заготовок електродів для їх графітування у печах Кастнера**

Окрім печей Ачесона з непрямым нагріванням заготовок для виробництва електродів застосовуються печі Кастнера з прямим нагріванням заготовок за рахунок пропускання крізь них електричного струму [18]. Порівняно з технологією Ачесона перевагою технології Кастнера є її енергоефективність, що забезпечується меншими на 20–25 % питомими витратами енергії. При цьому якість графітованих електродів для металургії зростає завдяки збільшенню втричі кампанії графітування та більш рівномірному розподілу температур [52]. Проте, застосування технології Кастнера на виробництві обумовлює значну вартість обладнання та більш високі вимоги до технологічного регламенту.

Оскільки печі Кастнера є основним типом печей електродної промисловості у світі, то підвищення ресурсоенергозбереження та екологічної безпеки застосування цих печей для графітування вуглецевих матеріалів певною мірою можна віднести до вирішення проблеми як вітчизняного, так і світового рівня.

Для процесу графітування електродні заготовки розміщують в печі, формуючи «кери» певним чином: заготовки вуглецевих електродів, що підлягають графітуванню, розміщують між двома електродами печі. Між заготовками для надійного електричного контакту розташовують електроконтактні прокладки (рис. 1.6).





1 – рухомі струмопідводи; 2 – компенсаційні вставки; 3 – електроконтактні прокладки; 4 – електродні заготовки; 5 – теплоізоляційна шихта; 6 – нерухомі струмопідводи; 7 – електрична перемичка; 8 – засіб для відведення газів

Рисунок 1.6 – Схема печі графітування Кастнера [61]

Формування керна є найважливішою ланкою технології графітування. Але одночасно це питання є найбільш важким у його практичній реалізації, і далеко не всі його особливості вивчені достатньою мірою. Правильне формування керна не тільки забезпечує найбільшу продуктивність і високу якість одержуваної продукції, але й дає змогу забезпечити раціональні питомі витрати електроенергії та економити енергоресурси, що в цілому приведе до зменшення негативного впливу на навколишнє середовище [18, 61].

Аналіз сучасного розвитку світового виробництва графітованих електродів у печах Кастнера свідчить про те, що напрямки досліджень та розробок у цій галузі спрямовані передусім на підвищення енергоефективності печей прямого графітування, а також розробку високотехнологічних електроконтактних прокладок, що встановлюються між електродними заготовками. Відомо, що електроконтактні з'єднання між заготовками електродів істотно впливають на якість одержуваної електродної продукції [38, 52, 61, 62].

У праці [63] виконано дослідження щодо можливості використання рекуперації теплоти теплоізоляції під час охолодження печей Кастнера та зроблено висновок про те, що такий спосіб дає змогу збільшити енергоефективність процесу графітування та підвищити продуктивність печей. Однак запропонований спосіб є складним та потребує значних капітальних вкладень для промислової реалізації та безпосередньо не впливає на регламент підводу електричної потужності у піч, інтенсифікація якого може бути більш дієвим чинником у підвищенні ресурсоенергозберігання та екологічної ефективності процесу графітування за мінімальних капітальних затрат.

У праці [64] запропоновано вдосконалення непрямого способу підвищення ресурсоенергоефективності процесу графітування електродних заготовок (тобто регламент введення електричної потужності у піч не змінюється), яє полягає в застосуванні пластин з теплоелектроізоляційного вуглецевого матеріалу або вуглецевого пилу (лампової сажі). Значним недоліком цього способу з використанням сажі як теплоізоляції керна є її висока вибухонебезпечність, а застосування спеціальних пластин потребує додаткових капітальних затрат та має незначну ресурсоенергоефективність.

У праці [65] наведено результати дослідження впливу контактного опору між електродними заготовками на температурне поле колони під час графітування. Показано, що неякісний теплоелектричний контакт між заготовками в колоні може призвести до їх деформування та ще більшого погіршення контакту між ними, але цьому має протистояти зусилля, з яким стискаються заготовки у колонах, та використання гнучких електроконтактних з'єднань між заготовками.

Праця [66] присвячена порівнянню електродів, отриманих за технологіями Кастнера та Ачесона. Показано, що електроди, отримані у печах Кастнера, характеризуються більшою термостійкістю порівняно з електродами, отриманими в печах Ачесона, але при цьому перші електроди мають меншу густину та механічну міцність. Це пояснюється більш високою швидкістю нагрівання електродів у печах Кастнера, що спричинює утворення в них мікротріщин. Утворення мікротріщин в електродах за технологією Кастнера може бути пов'язано також з низкою інших чинників, до яких, зокрема, належить неоптимальний регламент графітування.

Авторами досліджень [67] була розроблена установка для вимірювання питомого електричного контактного опору контактних пар різних матеріалів залежно від тиску стиснення керна й температури. Отримані експериментальні дані з питомого електричного контактного опору мідь–графіт і графіт–терморозширений графіт–графіт залежно від тиску й температури, виконано порівняння результатів з відомими літературними даними. Проте в зазначеній праці не досліджено термомеханічний стан електроконтактних з'єднань між заготовками.

У праці [68] з використанням числової моделі теплоелектричного стану печі прямого графітування Кастнера виконано числові дослідження впливу внутрішнього діаметра кільцевих електропрокладок і контактного електричного опору між електродними заготовками на фізичний стан печі. Значення питомих витрат електроенергії у кількості 3700 кВт·год/т було критерієм закінчення процесу графітування за час кампанії близько 12 годин. Для збільшення мінімальної температури заготовок впродовж процесу графітування вуглецевої продукції запропоновано використовувати на кінцях електродних свічок електроконтактні прокладки з підвищеним електричним опором. Встановлено, що раціональний діаметр отвору в електроконтактних прокладках повинен становити близько 50–70 % від зовнішнього діаметра заготовок. Проте, в зазначеній праці зовсім не приділена увага способу фіксації електроконтактних прокладок між електродними заготовками. Також відсутні дані про раціональні регламенти графітування.

У праці [69] на підставі числового аналізу виконано дослідження впливу вологовмісту теплоізоляційної шихти з оборотного коксового дріб'язку фракції (–6+1) мм на тепловий стан печі Кастнера у процесі графітування великогабаритних електродних заготовок. Встановлено, що суттєве збільшення вологості теплоізоляційного матеріалу печі до 29 % за високих температур нагрівання може призвести до утворення тріщин у заготовках через інтенсивне газовиділення та перевитрати електроенергії. Час підведення електроенергії до печі Кастнера складав 12 годин. Показано, що при використанні теплоізоляції з вологістю 9 % розпочинається інтенсивне зростання температури після досягнення середньомасової

температури 2400 °С, при якій вже забезпечена відсутність гетероатомів у всьому об'ємі заготовок за виключенням торців крайніх заготовок у колоні [70].

Дослідниками, проектувальниками й винахідниками провідних промислових країн світу розроблено чимало конструкцій електроконтактних прокладок.

Однією з найбільш поширених в електродній промисловості є електроконтактна прокладка, виготовлена з вуглецевого матеріалу у вигляді диска [71]. Зазначена прокладка забезпечує надійний контакт між собою заготовок електродної колони або контакт крайніх заготовок електродної колони з електродами печі Кастнера. Проте, під час графітування заготовок електродної колони внаслідок нерівномірності їх прогріву вздовж радіуса відбувається викривлення їхніх плоских торців (з перетворенням плоских торців заготовок на опуклі), що погіршує електричний контакт між прокладками й заготовками, а також може призвести до механічного руйнування торців заготовок та/або прокладок [52].

Прокладку аналогічної форми наведено у патентах [72–76], при цьому її виготовлено з частинок вуглецевого матеріалу (металургійний кокс, графітований нафтовий кокс, природний графіт, відходи графіту, а також їхні суміші), диспергованих в органічному зв'язуючому (латексна смола, пластифікований термопластичний полімер, гумова суміш). Незважаючи на високі механічні властивості зазначеної прокладки (гнучкість, пружність, добра оброблюваність), вона характеризується невисокою термостійкістю.

Для підвищення продуктивності печі, згідно з патентом [77], у ній розміщують декілька колон електродних заготовок.

У патентах [78–84], а також заявках [85–89] керн, що підлягає графітуванню, запропоновано розміщати не безпосередньо в печі, а в U-подібних металевих жолобах, розташованих у печі з проміжками між собою, стінками й днищем печі для подальшого охолодження зграфітованих заготовок. Для інтенсифікації процесу охолодження може бути передбачено пристрій для розбризкування води на зовнішню поверхню зазначених жолобів. При цьому пересипка може завантажуватися не безпосередньо в піч, а в зазначені жолоби, що істотно знижує її витрату.

У печі, згідно з патентом [90], аналогічний жолоб виконаний гофрованим, що ще більше інтенсифікую процес теплопередачі.

У печі, відповідно до патентів [91–95], kern, що підлягає графітуванню, також запропоновано розміщати не безпосередньо в печі, але в оболонці з рухомими стінками. Зазначена конструкція не лише зменшує робочий об'єм печі, що знижує питомі витрати енергії, а й дає змогу відмовитися від пересипки.

У патенті [96] описано спосіб одержання електроконтактних прокладок зі спученого графіту шляхом пресування для подальшого їх використання при з'єднанні електродних заготовок у колони керна печей Кастнера. До недоліків цього способу можна віднести відсутність оптимальної густини прокладки, а також відомостей щодо методу фіксації прокладок між заготовками.

Крім електроконтактної прокладки у формі суцільного круглого диска постійної товщини авторами запропоновано диск у вигляді круглого кільця постійної товщини. Завдяки наявності отвору по центру диска механічні напруження, що виникають в місцях контакту торців заготовок з прокладками, порівняно з суцільним круглим диском зменшуються. Проте залишається ймовірність механічного руйнування торців заготовок та/або прокладок через значні механічні напруження в торцях заготовок та/або прокладок на радіусі, близькому радіусу отвору диска.

Згідно зі способом, описаним у заявці [97], шаруваті електроконтактні прокладки виконано у вигляді багат шарових дисків, які по чергово набираються з шарів електропровідних матеріалів з низьким та високим електротермічним опором. До недоліків цього технічного рішення можна віднести незадовільну відтворюваність запропонованих електроконтактних прокладок, їх значний електричний опір, а також складність їх виготовлення, так як вони виготовляються з декількох шарів графіту різної товщини та густини.

У патенті [98] описано спосіб одержання листів зі спученого графіту, які надалі можна використовувати для виготовлення електроконтактних прокладок.

Також для розроблення нових конструкцій електроконтактних прокладок можна скористатися підходами, закладеними у технічних рішеннях, що стосуються ущільнювальних прокладок фланцевих з'єднань [99].

Таким чином, аналіз досліджень сучасного стану проблеми складання колон заготовок електродів для їх графітування у печах прямого нагрівання дає підставу зробити ряд висновків:

1) вирішальним конструктивно-технологічним чинником процесу графітування заготовок електродів у печах прямого нагрівання є електроконтактні прокладки, які є складовим елементом колон заготовок електродів і розташовані між торцями сусідніх заготовок;

2) процес графітування заготовок електродів у печах прямого нагрівання залежить від таких параметрів електроконтактних прокладок, як: матеріал прокладок, зокрема його структура, густина та питомий електричний опір, а також форма й розміри прокладок;

3) основним напрямом вдосконалення електроконтактних прокладок є підбір їхнього складу (якісного й кількісного);

4) майже не досліджено можливість створення принципово нових конструктивних рішень, зокрема прокладок та їхніх елементів нових форми й розмірів на основі конструкційних матеріалів, що добре зарекомендували себе в умовах промислового виробництва.

Отже, розробка способу виготовлення електроконтактних з'єднань та їх фіксації між електродними заготовками, що забезпечують високу рівномірність теплоелектричних полів у колонах керна, а також способу формування колон керна, які складаються з електродних заготовок та електроконтактних з'єднань між ними та за межами печей Кастнера, дають змогу істотно скоротити термін простоїв печей між кампаніями. Це дозволить розробити інтенсифіковані енергоефективні регламенти введення електричної потужності в піч Кастнера, які забезпечать мінімізацію питомих витрат енергії процесу графітування, що в цілому позначиться на підвищенні екологічної безпеки переділу графітування шляхом зменшення негативного впливу на довкілля.

#### **1.1.4 Застосування барабана-охолоджувача обертової печі для прожарювання вуглецевого матеріалу з метою одержання синтез-газу з використанням відходів виробництва**

Термоантрацит є основним компонентом вуглецевої шихти для виготовлення електродних виробів, який разом з іншими вуглецевими матеріалами, за винятком графітів і сажі, отримують шляхом прожарювання. Прожарюванням називається термічна обробка вуглецевих матеріалів без доступу повітря при температурі 1300–1400 °С. Вуглецевими матеріалами можуть бути антрацит, піролізний та крекінговий нафтовий кокс, пековий кокс, отримані при температурах коксування нижче 1000 °С [32, 51, 52, 55].

Прожарювання – один з основних і вирішальних переділів виробничого циклу в технології вуглеграфітових матеріалів, так як істотно впливає на формування якісних показників та експлуатаційних властивостей готової продукції. Основна мета прожарювання полягає у попередній усадці вуглецевих наповнювачів. Це дозволяє контролювати об'ємні зміни при подальшій термічній обробці «зелених» заготовок шляхом випалювання та графітування, а також фізичні і механічні властивості готових виробів.

При прожарюванні вуглецевих матеріалів одночасно з усадкою відбуваються різні фізико-хімічні зміни: видаляється основна маса летких сполук, збільшуються уявна і істинна густина, підвищуються електропровідність та механічна міцність.

Виділення летких сполук для всіх видів вуглецевих наповнювачів починається при температурі 200–250 °С і безперервно зростає з підвищенням температури прожарювання. Однак кількість газів з підвищенням температури наростає неоднаково для всіх вуглецевих наповнювачів. В крекінговому та піролізному коксі у середньому міститься 6,5 % та більше летких речовин, у пековому – 1 %, в аттрацитах – 2–4,5 %. Для антрациту, наприклад, виділена кількість летких речовин наростає більш плавно, ніж для нафтових коксів, досягаючи максимуму відповідно при температурі 700–850 та 550–600 °С. З підвищенням температури продукти піролізу в летких сполуках стають переважаючими, наприклад, при 700–1000 °С вміст водню в них досягає 80–90 об. %, тобто виділені леткі речовини майже повністю

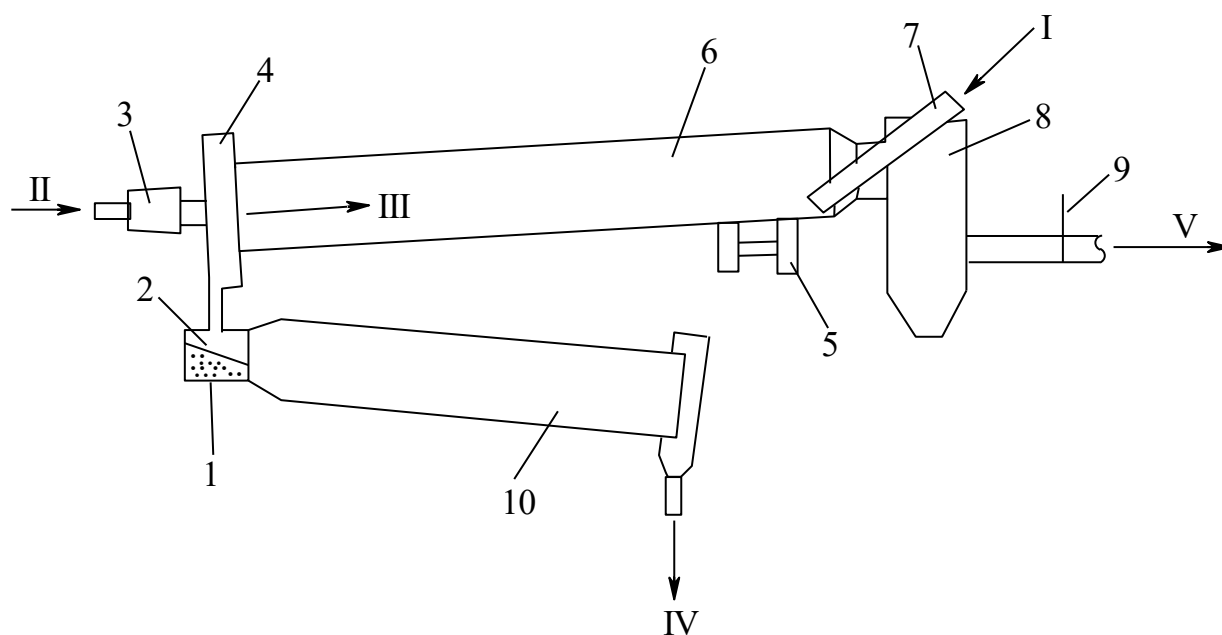
зазнають пірогенетичного розкладання до елементарного вуглецю і водню [55]. Утворений вуглець відкладається щільним шаром на поверхні і в порах прожареного матеріалу, підвищуючи його механічну міцність. При подальшому нагріванні спостерігається вже незначне газовиділення. З переходом в область температур 1200–1400 °С газовиділення практично завершується. Тільки після закінчення газовиділення завершується ущільнення вуглецевого матеріалу, і відбувається відносна стабілізація усадки, яка здійснюється при температурі прожарювання не нижче 1300 °С для коксів і 1400 °С для антрацитів. У процесі прожарювання завершується, в основному, утворення плоских вуглецевих сіток. При стабілізації усадки вже практично не змінюються хімічні властивості матеріалів. Прожарені матеріали можуть виділяти незначну кількість летких сполук, зазвичай, нижче 0,3 мас. % [38].

Виділені леткі сполуки не тільки характеризують технологічну сторону процесу, але і є носіями теплової енергії, яку слід використовувати в самій печі, знижуючи відповідно використання газоподібного палива. Тому в конструкції печей для прожарювання повинно бути передбачено використання виділених летких сполук.

Прожарювання вуглецевих наповнювачів проводять в спеціальних печах, які можуть бути розділені на три основні групи: електричні, обертові барабанні, ретортні. Вони відрізняються не тільки видом теплоносія, а й умовами теплопередачі. У ретортних печах матеріал нагрівається непрямим чином, теплом, що передається через стінку з вогнетривкої цегли. Ці печі розраховані на використання тільки газового обігріву. В обертових печах має місце прямий нагрів, коли гарячі гази безпосередньо контактують з прожареним матеріалом. Вказані печі обігріваються продуктами згоряння газоподібного або рідкого палива. В електричних печах також здійснюється прямий нагрів вуглецевих матеріалів, проте умови теплопередачі різко відрізняються від умов у обертових печах: нагрів протікає за рахунок перетворення електричної енергії в теплову. Вуглецевий матеріал при прожарюванні виконує функцію електричного опору.

На рис. 1.7 представлена схема барабанної обертової прожарювальної печі.





1 – пісковий затвор, 2 – тічка, 3 – пальник, 4 – гаряча головка, 5 – привід печі, 6 – барабан печі, 7 – завантажувальна тічка, 8 – холодна головка, 9 – шибер, 10 – холодильник; I – вуглецевий матеріал, II – паливо, III – гарячі гази, IV – продукти прожарювання, V – відхідні гази

Рисунок 1.7 – Схема барабанної обертової печі прожарювання

Даний тип печей найбільш широко розповсюджений при виробництві різноманітних електродних виробів і анодних мас [38] та характеризується найвищою продуктивністю з найменшою питомою витратою енергії [55].

Піч виконана у вигляді похилого циліндричного барабану (6), облицьованого зсередини вогнетривкою цеглою. Барабан (6) з'єднаний з двома нерухомими головками: холодною (8) (задньою) і гарячою (4) (передньою). Холодна головка (8) пов'язана з трубою для відводу продуктів горіння і включає завантажувальну тічку, що охолоджується водою, через яку в барабан надходить вуглецевий матеріал. У передній голівці (4) розміщуються пальники (3) для подачі палива, а також тічка (2) і пісковий затвор (1), що з'єднують верхній барабан (6) (піч) з нижнім – холодильником (10). Останній призначений для охолодження прожареного матеріалу і ззовні зрошується водою. За рахунок нахилу і обертання барабана вуглецевий матеріал переміщується по довжині печі і інтенсивно перемішується.

Обертові печі можуть бути запроектовані на будь-яку необхідну продуктивність. Їх діаметр досягає 4–6 м, довжина – до 100 м. По довжині барабан можна умовно розділити на три зони. У першій зоні відбувається підсушування і підігрів матеріалу, у другій – прожарювання. Це зона максимальних температур у печі (до 1400 °C), її довжина визначається довжиною факела горіння і становить 3–10 м. Максимальна довжина факела буває при прожаренні матеріалів з високим вмістом летких речовин, наприклад, нафтового коксу. Третя зона – найбільш коротка (1,5–2 м) – це зона охолодження. Вона розташовується близько передньої головки барабана.

Від розмірів зон (особливо зони прожарювання) залежить продуктивність печі та угар матеріалу. З подовженням зони прожарювання збільшується тривалість перебування матеріалу при високих температурах. При більшій відстані факела від передньої головки зростає згорання (угар) прожареного матеріалу. Температурний режим печі забезпечується шляхом зміни подачі палива і створення оптимального розрідження. Необхідною умовою процесу є герметичність печі. Тільки в цьому випадку можна чітко регулювати кількість повітря, що подається у піч.

Під час прожарення у барабаних печах вуглецевий матеріал подрібнюється: частина матеріалу (10 %, іноді 15 % [100]) втрачається внаслідок віднесення дрібних частинок з димовими газами і згорання (угару). Обертові прожарювальні печі відрізняються високою продуктивністю і надійністю в експлуатації. Прожарений в них матеріал характеризується рівномірними властивостями, тобто менше розрізняється по виходу летких речовин у печі для випалювання.

Дрібні пилоподібні частки розміром менше 0,5 мм утворюються, в основному, під час руху матеріалу в печі, коли при пересипанні він стирається. Антрацит дуже стійкий до стирання, пиловиніс його не перевищує 0,6–0,7 %. При прокалюванні пекового коксу пиловиніс складає 1,2–2,0 % [38]. Нафтовий кокс менш стійкий до стирання, пиловинос коксу кубового коксування складає 2,9–3,2 %, а коксу з установок повільного коксування – 6 % [100].

Для вловлювання пилоподібних часток за обертовою піччю встановлюють гравітаційну осаджувальну камеру зі швидкістю газу не більше 3 м/с та електрофільтр [38, 100].

Щодо утворення монооксиду вуглецю, за дослідженнями автора [100], кисень повітря, нагрітого конвекцією в третій зоні печі з температурою близько 1000 °С, внаслідок незадовільного змішування повітря з природним газом, а також наявності неорганізованих підсосів повітря у піч реагує з вуглецем сировини з утворенням СО та СО<sub>2</sub>. Крім того, при високотемпературному горінні вуглецю на зовнішній поверхні вуглецевого матеріалу та поверхні його пор будуть відбуватись реакції між С та СО<sub>2</sub>, також між вуглецем та парами води з утворенням монооксиду вуглецю.

При достатньо високому вмісті водяних парів, що утворюються у процесі горіння палива та вуглецю сировини, виділяється така кількість водню, що кисень повітря може повністю вичерпатись в примежовому шарі і не досягати поверхні частки. В цьому випадку вигорання вуглецю сировини буде повністю визначатися реакціями взаємодії С та СО<sub>2</sub>, С та Н<sub>2</sub>О з утворенням СО і горіння водню [101].

Таким чином, угар вуглецю сировини буде окреслюватись, в основному, наявністю монооксиду вуглецю та водню, що входять до складу синтез-газу [102, 103], який може ефективно використовуватись в якості палива для обертових печей прожарювання вуглецевих матеріалів.

До того ж, значна вартість природного газу, а також необхідність дотримання жорстких вимог екологічної безпеки промислових підприємств з утилізації вловлених пилоподібних забруднень, натеper спричиняють перехід енергетики та інших галузей промисловості на збільшення використання твердого палива з попередньою його газифікацією. Отже, існує необхідність оцінити доцільність використання пилоподібних вуглецевих відходів прожарювальних печей для отримання синтез-газу. До складу останнього, крім таких горючих газів як монооксид вуглецю та водень, входить і метан.

Відомо, що газифікація – це процес, що відбувається за використання теплоти та водяної пари для перетворення вуглецевих матеріалів на синтез-газ [15]. Це у свою чергу зумовило появу великої кількості розробок реакторного обладнання для газифікації та досліджень процесів газифікації твердого палива і біомаси, зокрема, числовими методами обчислювальної гідродинаміки [104–116]. В зазначених працях не розглядається питання використання діючого промислового пічного обладнання

для процесів газифікації твердого палива. Таким чином, питання застосування синтетичного газу, отриманого у результаті газифікації вуглецевих матеріалів, у різних галузях промисловості з використанням наявного обладнання є актуальним завданням та потребує ретельного обґрунтування.

Під час дослідження процесів газифікації важливою проблемою є хімічна кінетика та механізми, що відповідають за процеси горіння й можуть включати велику кількість компонентів реакцій та елементарних реакцій [117]. Для вирішення зазначеної проблеми хімічної кінетики використовуються два основних підходи. Перший підхід базується на детальних багатоступневих хімічних реакціях [118, 119], а другий – на використанні спрощених глобальних реакцій зі значно меншою кількістю як компонентів, так і реакцій.

Основними недоліками першого підходу є потреба у значних обчислювальних ресурсах та обмеженість застосування для розвинених турбулентних режимів. Зазначений підхід застосовується лише для ламінарного або надзвукового режимів горіння, тобто за умов відносно повільної хімії й малої взаємодії кінетики з турбулентними потоками.

Головним недоліком другого підходу можуть бути некоректні результати числового моделювання за умови більш ніж двоступінчастих реакцій та використанні комбінованої моделі кінцевої швидкості/вихрової дисипації [117].

Вдалим прикладом зменшення кількості реакцій може бути стаття [120], в якій наведено скорочений глобальний механізм спалювання синтез-газу, що складається з двох етапів замість двадцяти багатоступінчастих хімічних реакцій.

У статтях [104–116] використовується підхід з обмеженою кількістю реакцій і передусім разом з комбінованою моделлю кінцевої швидкості/вихрової дисипації.

Для числового аналізу процесів газифікації здебільшого використовуються дві моделі: континуально-дискретна (Euler-Lagrange) і континуально-континуальна (Euler-Granular Multiphase). У континуально-дискретній моделі для опису поведінки газової суміші компонентів реакцій використовується Computer Fluid Dynamics (CFD) підхід, а для твердих частинок – модель дискретної фази (Discrete Phase Models (DPM)) або (Discrete Element Methods (DEM)). У континуально-континуальній моделі

для опису поведінки як газової, так і псевдотвердої фаз використовується CFD підхід. При цьому для твердої фази на підставі кінетичної теорії гранульної течії записуються додаткові рівняння.

Майже у всіх зазначених працях турбулентні режими газифікації описуються усередненими за Reynolds і Favre рівняннями Нав'є-Стокса (Reynolds averaged Navier-Stokes equations (RANS) з використанням стандартної або realizable  $k$ - $\varepsilon$  моделей).

У працях [104–109] для визначення основних параметрів процесу газифікації твердого горючого матеріалу використовується DPM або Euler-Lagrange формулювання, у той час як у статтях [110, 112–116] побудовані на Euler-Granular Multiphase або Euler-Euler формулюваннях, а в праці [111] використано обидві моделі.

Числові дослідження у статтях [106–108, 110–113, 115, 117, 120] виконано з використанням програмних продуктів ANSYS Fluent, CFX [121].

Euler-Granular Multiphase формулювання передбачає розв'язання нестационарної задачі з кроком інтегрування за часом малого масштабу і відповідно потребує значних часових ресурсів. Використання DPM моделі дає змогу отримати розв'язок задачі у стаціонарному наближенні за відносно малу кількість ітерацій [121].

Проте застосування DPM формулювання накладає жорсткі обмеження в частині об'ємної частки твердої фази, яка не повинна перевищувати 10 % від об'єму газової фази [121]. При цьому для забезпечення стабільності розв'язку задачі відношення масової витрати твердих частинок до маси газу має бути  $\leq 1$  [106]. У разі використання Euler-Granular Multiphase формулювання задачі вказані обмеження відсутні [121].

У праці [104] з використанням DPM моделі та вісесиметричної постановки задачі проведено числове дослідження газифікатора із захопленням потоком вугільної суспензії. Модель газифікації вугілля базується на чотирьох гетерогенних та п'яти гомогенних реакціях. Досліджено вплив співвідношення  $O_2$ /вугілля на розподіл швидкості, температури та концентрації компонентів. Результати числового аналізу задовільно узгоджуються з експериментальними даними.

Стаття [105] також присвячена числовому дослідженню газифікатора з типом подачі вугільної суспензії захопленням потоком з використанням Euler-Lagrange

моделі. Комплексна числова модель для імітації процесу газифікації вугілля побудована на підставі розділення складного процесу на декілька спрощених етапів. До них відносяться випаровування суспензії, видалення летких речовин з вугілля та двофазні реакції у поєднанні з турбулентним потоком і двофазною теплопередачею. Модель базується на семи реакціях, з яких чотири є гетерогенними, а решта – гомогенними. Результати моделювання зіставлено з експериментальними даними у вигляді відношення  $O_2$ /вугілля. Встановлено, що розрахункова конверсія вуглецю узгоджується з виміряним значенням. Показано, що в разі збільшення відношення  $O_2$ /вугілля якість синтез-газу погіршується, що пояснюється втратою теплоти через газогенератор та невизначеністю кінетики гетерогенних реакцій.

Гідродинамічну числову модель двоступінчастого газо-газового газифікатора з вугільною суспензією, який продувається киснем та розрахований для застосування на сучасних електростанціях, наведено у статті [106]. Для моделювання потоку вугільної суспензії використовується DPM модель, за допомогою якої відстежуються конкретні фізичні процеси, що відбуваються з частиками вугілля: виділення вологи та випаровування, видалення летких речовин, окиснення та газифікація. Показано, що розроблена числова модель газифікації прогнозує склад синтез-газу, близький до значень, отриманих за моделлю реактора з обмеженою рівновагою. Встановлено, що конверсія частинок вугілля складає 100 % і 86 % для першої і другої стадій відповідно.

Модель газифікації вугілля, запропонованої у праці [107], включає моделі піролізу, газифікації вугілля та реакції в газовій фазі з використанням Euler-Lagrange формулювання. Числове моделювання з використанням моделі газифікації вугілля проведено на газифікаторі вугілля із захопленим потоком дослідницького масштабу. Досліджено вплив співвідношення повітря/вугілля на характеристики газифікації, такі як ефективність конверсії вуглецю за прохід, кількість напівкоксу, теплотворна здатність газоподібного продукту та ефективність холодного газу. Зіставлення розрахункових та експериментальних даних показує, що більшість характеристик продуктивності газифікації точно ідентифікуються за допомогою числового моделювання.

У статті [108] представлено комплексну числову 3D модель двоступінчастого газифікатора для моделювання газифікації потоку вугільної суспензії. Для врахування турбулентності потоків у газифікаторі використовується *realizable  $k-\epsilon$*  модель. Для врахування турбулентного впливу на газофазні реакції в газифікаторі застосовується метод передбачуваної функції щільності ймовірності (probability density function (PDF)). Рух частинок вугільної суспензії описується у системі відліку Lagrange з врахуванням таких процесів як випаровування води, видалення летких та чотирьох гетерогенних реакцій частинок вугілля. Для об'єднання взаємодії газової фази з твердими частинками використовується метод «джерело частинок у розрахунковій комірці». Розрахунки процесу газифікації за підвищеного тиску (4,2 МПа) показали узгодженість з експериментальними даними. Встановлено, що за підвищення концентрації вугільної суспензії зростає конверсія вугілля. У результаті підвищення температури концентрація CO стрімко зростає, а концентрація  $H_2$  дещо знижується.

Тривимірна модель гідродинаміки системи газифікації біомаси з подвійним псевдозрідженим шаром з використанням Euler-Lagrange формулювання наведена у праці [109]. Для моделювання течій газ-тверді частинки в газифікаторі з подвійним псевдозрідженим шаром використовувався метод MP-PIC (multiphase particle-in-cell), що є аналогом DPM. Метою цієї роботи був пошук ефективних способів покращення циркуляції твердих речовин у газифікаторі. Перевірка точності розрахунків за розробленою числовою моделлю газифікатора здійснена методом подвійного перерахунку. Числові дослідження за атмосферного тиску проведено з метою визначення впливу конструктивно-технологічних параметрів газифікатора на швидкість циркуляції твердих частинок залежно від їхніх розмірів, а також витрати водяної пари й повітря.

Стаття [110] присвячена моделюванню процесів газифікації вугілля в газифікаторі з циркулюючим псевдозрідженим шаром з використанням Euler-Euler формулювання. Для моделювання турбулентних режимів течії газової фази застосовується стандартна  *$k-\epsilon$*  модель, а моделювання твердої фази базується на кінетичній теорії гранульованого потоку. Модель з глобальними хімічними реакціями

включала одинадцять реакцій поверхневого та об'ємного типів. Для вибору раціональної кінетичної швидкості реакцій аналіз чутливості було виконано на реакції газифікації напівкоксу. Досліджено вплив робочої температури, співвідношення пара/вугілля та повітря/вугілля на склад синтетичного газу на виході з газифікатора. Показано, що отримані залежності цих параметрів узгоджуються з літературними даними, що підтверджує застосовність Euler-Granular Multiphase формулювання для моделювання процесів газифікації вугілля в газифікаторах з циркулюючим псевдозрідженим шаром.

Праця [111] присвячена детальному дослідженню застосування різних формулювань (підходів) Euler-Euler та Euler-Lagrange для моделювання процесів газифікації. Детальний опис і схему зв'язку потоку газу з твердими частинками та хімічними реакціями двох підходів наведено окремо. Хімічна модель включає тридцять гетерогенних і гомогенних реакцій. Показано, що існуючі в літературі числові моделі здебільшого включають Euler модель з кількома рідинами, модель CFD-DEM (Discrete Element Methods) або MP-PIC. У статті також аналізуються відповідні переваги та обмеження застосування вказаних моделей.

У статті [112] виконано дослідження процесу газифікації в газифікаторі з циркуляційним псевдозрідженим шаром з потужністю камери згоряння 50 кВт. Розроблено 3D модель спалювання вугілля в атмосфері повітря на базі Euler-Euler формулювання. Кінетична модель включає п'ятнадцять глобальних гетеро- та гомогенних хімічних реакцій. Порівняння результатів числового аналізу з експериментом показало задовільний збіг даних.

Стаття [113] присвячена 3D моделюванню повного циклу газифікатора з циркулюючим псевдозрідженим шаром на основі Euler-Granular Multiphase формулювання. Кінетична модель включає шістнадцять глобальних гетеро- та гомогенних хімічних реакцій. Верифікація числової моделі проведена за експериментальними даними, взятими з інших літературних джерел. Показано, що синтез-газ від газифікатора з циркулюючим псевдозрідженим шаром містить більше CO і  $H_2$ , ніж синтез-газ від газифікатора з барботажем псевдозрідженим шаром.



У праці [114] показано, що 2D моделювання не може повністю замінити 3D моделювання і може тільки використовуватись для якісних досліджень. У цій статті розглядається новий псевдодвовимірний підхід до моделювання з перевагами двовимірних декартових і вісесиметричних припущень. Моделювання потоку газ-тверда речовина в бульбашковому псевдозрідженому шарі проведено на базі Euler-Euler формулювання з використанням вільно відкритого програмного забезпечення MFIX [122]. Порівняння результатів псевдодвовимірного моделювання і 2D аналізу з експериментальними даними показало переваги першого підходу.

У статті [115] показано, що інтегрований комбінований цикл газифікації із захопленням потоком вуглецю є життєздатною технологією управління парниковими газами при використанні вугілля для виробництва електроенергії або отримання водню. Описано пілотне обладнання для газифікації вугілля під тиском, а також можливість моделювання на основі Euler-Euler формулювання з метою вдосконалення комерційної технології газифікації вугілля. Модель хімічних реакцій включає сім гетерогенних і гомогенних реакцій. Також представлено підхід до моделювання газифікації, його сучасні прогностичні показники та потенційні сфери для подальшого вдосконалення. Результати числового моделювання добре збігаються з даними отриманими за допомогою програми CEA NASA [123], призначеної для розрахунків рівноважної хімії.

Математичну модель фізичних і хімічних процесів, що проходять під час газифікації твердого палива в реакторі з псевдозрідженим шаром на базі Euler-Granular Multiphase формулювання, наведено у праці [116]. Проаналізовано фізичні та хімічні процеси в реакційній зоні газифікатора. Сформульовано основну систему диференціальних рівнянь механіки континууму для багатофазного потоку з урахуванням тепло- і масообміну, турбулентності та хімічних реакцій в ефективному просторі газифікатора. Наведено фізичні рівняння стану середовища та алгебраїчні рівняння для розрахунку коефіцієнта обміну між твердими частинками та потоком газу. Кінетична модель включає десять глобальних гетеро- та гомогенних хімічних реакцій. Визначено кінетичні швидкості хімічних реакцій процесу газифікації.

У проаналізованих працях [104–116] розглядається спеціалізоване обладнання для газифікації твердих вуглецевих матеріалів і зовсім не приділяється уваги до модернізації наявного промислового обладнання з метою одержання синтетичного газу. При цьому кінетика хімічних реакцій газифікації, що представлена у цих статтях, значно різниться між собою. Це стосується як порядку хімічних реакцій та енергії активації, так і особливо значень та розмірності передекспоненціальних множників кінетичного рівняння Arrhenius, що робить їх використання вельми проблематичним.

Таким чином, невирішеною частиною розглянутої проблематики є питання доцільності застосування синтетичного газу, отриманого у результаті газифікації вуглецевих матеріалів, в умовах діючих виробництв різних галузей промисловості. Аналіз зазначеного питання можна розглянути на базі виробництва вуглецевого наповнювача електродної промисловості.

Відомо, що для одержання вуглецевого наповнювача з нафтового коксу або антрациту з метою виробництва вуглецевої продукції застосовуються обертові печі, для підтримки температурного режиму яких використовується теплота від спалювання природного газу. Технологічний режим термооброблення в цих печах полягає в наступному [62]. З холодного торця барабана печі, який має певний нахил до горизонту, подається сирий матеріал. Завдяки нахилу барабана печі та його обертанню матеріал поступово рухається вздовж печі й піддається термообробленню за температури понад 1200–1300 °C за рахунок теплоти від спалювання природного газу, а також летких і частково вуглецевого матеріалу. Вивантаження матеріалу здійснюється з гарячого кінця печі, з боку якого по осі печі встановлено пальник природного газу. Димові гази в барабані печі рухаються в напрямку, протилежному руху матеріалу. Після вивантаження термооброблений наповнювач з температурою близько 950 °C потрапляє в обертовий барабан-охолоджувач печі, де він охолоджується й далі надходить до бункера-нагромаджувача.

Для зменшення витрати природного газу в технології виробництва вуглецевого наповнювача пропонується застосовувати синтез-газ. Для генерації синтез-газу передбачається використовувати модернізоване діюче обладнання барабана-

охолоджувача печі, пилову фракцію термообробленого матеріалу, що уловлюється циклонами димососа, а також теплоту матеріалу та димових газів.

При цьому модернізація барабана-охолоджувача полягає в організації системи подачі вуглецевої пилової фракції разом з водяною парою та розведеними гарячими димовими газами повітря, що надходить у процес газифікації частинок матеріалу. Крім того, внаслідок обертання матеріалу в барабані-охолоджувачі утворюється дрібна фракція термообробленого матеріалу, яка також бере участь у процесі газифікації. Таким чином, невирішеним залишилось питання доцільності застосування діючого обладнання обертючих печей з термооброблення вуглецевих матеріалів для одержання синтез-газу з використанням відходів виробництва у вигляді пилової фракції термообробленого нафтового коксу або антрациту.

## **1.2 Екологічні загрози у потенційно небезпечних регіонах**

Функціонування численних гірничодобувних, хімічних, енергетичних підприємств, значна кількість промислово-міських агломерацій і висока щільність населення в них зумовлюють зростання ризиків виникнення надзвичайних ситуацій (НС) з масштабними негативними наслідками через екологічну загрозу об'єктів критичної інфраструктури (КІ). Серед таких об'єктів особливу загрозу становлять потенційно небезпечні виробництва, просторово розподілені залізничні колії, нафто- й газопроводи, мости, магістральні електромережі, безпечна експлуатація яких має першочергове значення для соціально-економічного розвитку України.

Критична інфраструктура України – це системи та ресурси, фізичні чи віртуальні, що забезпечують функції та послуги, порушення яких може призвести до значних негативних наслідків для життєдіяльності суспільства, соціально-економічного розвитку країни та забезпечення національної безпеки [124].

Вітчизняне законодавство визначає такі категорії об'єктів з особливими умовами забезпечення їхнього захисту й функціонування, що згідно зі світовою практикою можуть належати до критичної інфраструктури [124]: підприємства, які мають стратегічне значення для економіки та безпеки держави; особливо важливі об'єкти електроенергетики; особливо важливі об'єкти нафтогазової галузі; важливі

державні об'єкти, зокрема пункти управління органів державної влади та органів місцевого самоврядування; об'єкти можливих терористичних посягань; об'єкти, які підлягають охороні та обороні в умовах надзвичайних ситуацій і в особливий період; об'єкти, що підлягають обов'язковій охороні підрозділами Державної служби охорони за договорами; органи державної влади, що підлягають безоплатній охороні Національною гвардією України; об'єкти підвищеної небезпеки; об'єкти, включені до Державного реєстру потенційно небезпечних об'єктів; радіаційно небезпечні об'єкти, для яких розробляється об'єктова проектна загроза; об'єкти, віднесені до категорій із цивільного захисту; об'єкти, що належать суб'єктам господарювання, проектування яких здійснюється з урахуванням вимог інженерно-технічних заходів цивільного захисту; чергово-диспетчерська система екстреної допомоги населенню за єдиним безкоштовним телефонним номером виклику екстрених служб 112; аварійно-рятувальні служби; Національна система конфіденційного зв'язку; Державна система урядового зв'язку України; платіжні системи; нерухомі об'єкти культурної спадщини.

Відповідно до Кодексу цивільного захисту України, надзвичайною ситуацією є обстановка на окремій території чи суб'єкті господарювання на ній або водному об'єкті, що характеризується порушенням нормальних умов життєдіяльності населення, спричинена катастрофою, аварією, пожежею, стихійним лихом, епідемією, епізоотією, епіфітотією, застосуванням засобів ураження або іншою небезпечною подією, що призвела (може призвести) до виникнення загрози життю або здоров'ю населення, великої кількості загиблих і постраждалих, завдання значних матеріальних збитків, а також до неможливості проживання населення на такій території чи об'єкті, провадження на ній господарської діяльності [125].

Загроза розглядається як небезпечне явище, речовина, діяльність людини або стан, що може призвести до соціальних та економічних збитків, втрати життя, травмування або інших наслідків для здоров'я населення, завдання шкоди довкіллю, втрати майна, засобів до існування та послуг [126].

До індустріально розвинених областей України із переважанням важкої промисловості з найвищою концентрацією добувних та обробних підприємств галузі

належать Запорізька, Донецька та Дніпропетровська області. Зокрема, можна відзначити, що Запорізька область, особливо місто Запоріжжя, належать до територій значного техногенного впливу. Підвищене техногенне навантаження на повітря, ґрунт та водоймища формується не тільки значною кількістю промислових підприємств, але і завдяки неефективній роботі газоочисних споруд, очисних споруд побутової та промислової каналізації. Одним із найбільш значних та токсичних забруднювачів атмосферного повітря міста є монооксид вуглецю, отруєння яким на виробництві та в побуті поступається хіба що отруєнню алкоголем [127].

До переліку екологічно небезпечних об'єктів Запоріжжя входить ПрАТ «Український графіт» – відомий виробник графітованих електродів для електросталеплавильних та інших видів електричних печей, товарних вуглецевих мас для електродів [4–6]. Дане підприємство разом з іншими промисловими підприємствами-забруднювачами Запоріжжя, викиди яких становлять 60–70 % від загального валового обсягу викидів забруднюючих речовин, робить основний внесок у забруднення атмосферного повітря міста. Разом з викидами смолистих речовин, суспендованих твердих частинок, оксидів азоту та сірки, частка викидів токсичного монооксиду вуглецю складає 42 % від загального обсягу викидів об'єкта [49]. Враховуючи важливість і масштаби виробництва, такий об'єкт як ПрАТ «Український графіт» можна віднести до критичної інфраструктури.

Підсумовуючи вищесказане, можна визначити, що ризик, в тому числі екологічний, розглядається як поєднання негативних наслідків події або загрози та пов'язаної з ними ймовірності її виникнення [128].

Дослідження основних тенденцій та характеру змін надзвичайних ситуацій природного і техногенного походження у світі переконує в тому, що нині відбувається зростання ризику їх виникнення [129]. Актуальні програми і звіти ООН та Світового банку щодо наслідків стихійних лих і техногенних катастроф останніх років демонструють суттєве зростання економічних збитків від них [129, 130]. Проаналізовано основні підходи щодо оцінки ризику виникнення надзвичайних ситуацій різного походження, що застосовуються в Україні [131, 132] і світі [133, 134].

В роботі [135] проводилась оцінка ризику загибелі внаслідок НС в контексті захисту критичної інфраструктури. Однак важливий аспект, що стосується ризику економічних втрат, не був врахований у публікації. У сучасних умовах це принципово важливо з огляду на обмеженість ресурсів захисту критичної інфраструктури та наростання загроз природного походження, викликаних змінами клімату.

Проведений аналіз засвідчив наростання загрози зниження рівня безпеки численних об'єктів критичної інфраструктури в Україні внаслідок понаднормової експлуатації застарілих споруд, конструкцій, обладнання та інженерних мереж, що працюють на межі вичерпання свого ресурсу і формують серйозні ризики виникнення надзвичайних ситуацій природного і техногенного характеру для безпеки функціонування об'єктів критичної інфраструктури [136, 137].

Крім того, в умовах військового конфлікту на Донбасі через руйнування багатьох промислових і житлових споруд внаслідок військових дій відбувається зростання ризиків виникнення НС техногенного походження. Спричинені військовими діями руйнування та пошкодження багатьох об'єктів критичної інфраструктури, до яких можна віднести водоочисні споруди, хімічні заводи і сільськогосподарські підприємства, становлять серйозну загрозу для населення та довкілля.

Дослідження у сфері запобігання і протидії загрозам різного генезису свідчать про те, що державна система захисту населення від НС природного та техногенного характеру потребує запровадження ризик-орієнтованого підходу для ефективного попередження та зниження ризику катастроф різного походження для об'єктів критичної інфраструктури [138, 139].

Упродовж 2000–2010 рр. в Україні сталося 4459 надзвичайних ситуацій різного походження, серед яких 1939 – природного характеру, 2299 – техногенного, з них 124 НС унаслідок наявності у навколишньому середовищі шкідливих (забруднюючих) і радіоактивних речовин понад ГДК, 221 – соціального характеру (табл. 1.2). Економічні збитки від цих НС склали 11689089 тис. грн, з яких 76038 тис. грн збитків спричинені викидами шкідливих речовин понад ГДК [140].

Таблиця 1.2 – Характеристика надзвичайних ситуацій в Україні упродовж 2000–2010 рр. [140]

Тип НС	Кількість НС	Економічні збитки, тис. грн
НС техногенного характеру		
НС унаслідок аварій чи катастроф на транспорті (за винятком пожеж і вибухів)	541	62703
НС унаслідок пожеж, вибухів	928	1015453
НС унаслідок аварій з викиданням (загрозою викидання) небезпечних хімічних речовин (НХР), корисних копалин на інших об'єктах (окрім аварій на транспорті)	26	85
<b>НС унаслідок наявності у навколишньому середовищі шкідливих (забруднюючих) і радіоактивних речовин понад ГДК</b>	<b>124</b>	<b>76038</b>
НС унаслідок аварій з викиданням (загрозою викидання) радіоактивних речовин (крім аварій на транспорті)	3	0
НС унаслідок раптового руйнування будівель і споруд	120	101764
НС унаслідок аварій в електроенергетичних системах	277	41714
НС унаслідок аварій у системах життєзабезпечення	249	216210
НС унаслідок аварії систем телекомунікацій	21	2474
НС унаслідок аварій на очисних спорудах	8	20477
НС унаслідок аварій у системах нафтогазового промислового комплексу	2	125

Продовження таблиці 1.2

НС природного характеру		
Геофізичні НС	2	1028
Геологічні НС	117	467714
Метеорологічні НС	780	4681500
Гідрологічні морські НС	8	14478
Гідрологічні НС поверхневих вод	60	4845643
НС, пов'язані з пожежами в природних екологічних системах	157	106454
Медико-біологічні НС	815	34366
НС соціального характеру		
Збройні напади, захоплення й утримування об'єктів державного значення (найбільш важливих та важливих державних об'єктів) або реальна загроза здійснення таких акцій	1	0
Посягання на життя державного чи громадського діяча	4	25
Встановлення вибухового пристрою у багатолюдному місці, установі (організації, підприємстві), житловому секторі, транспорті	42	36
НС, пов'язані з зникненням чи викраденням зброї та небезпечних речовин з об'єктів їх зберігання, використання, перероблення або під час транспортування	18	0
НС, пов'язані з нещасними випадками з людьми	156	802
Загалом	4459	11689089

Нажаль, дані економічних збитків упродовж 2011-2020 рр. ще недоступні для користування внаслідок відсутності централізованої статистики, так як кожний



сектор об'єктів критичної інфраструктури розробляє свій перелік статистичних даних за десятиріччя.

Що стосується 2017 р., то в I кварталі даного року в Україні зареєстровано 48 надзвичайних ситуацій, серед яких 1 – техногенного характеру та 33 – природного та 1 – соціального характеру [141]. Під час цих НС загинуло 47 осіб, 261 особа постраждала. Порівняно з аналогічним періодом 2016 р. загальна кількість НС у 2017 р. збільшилася на 71,4 %, при цьому кількість НС техногенного характеру не змінилася, а кількість НС природного характеру зросла більш як удвічі, що пояснюється зростанням частки медико-біологічних надзвичайних ситуацій.

Окремо варто акцентувати увагу на випадках зростання ризиків виникнення НС техногенного походження в зоні АТО через руйнування об'єктів критичної інфраструктури, у т. ч. водоочисних споруд, хімічних заводів і сільськогосподарських підприємств, що становлять серйозну загрозу для населення і довкілля не лише Донецької та Луганської областей, а й усієї України і можуть призвести до екологічної катастрофи [142].

Ураховуючи транскордонний масштаб впливу НС різного походження, міжнародне співробітництво у сфері зниження техногенних та природних ризиків має вкрай актуальне значення для України. Важливість і необхідність координації зусиль зі зниження ризику виникнення НС на міжнародному, регіональному та місцевому рівнях останніми роками акцентувалася в низці рамкових багатосторонніх програм і декларацій [143].

На третій Всесвітній конференції ООН щодо зниження ризику природних катастроф, що проходила 14–18 березня 2015 р. в м. Сендаї (префектура Міягі, Японія), було прийнято Сендайську рамкову програму зі зниження ризику катастроф на 2015–2030 рр. [144].

Зниження техногенних та природних ризиків є визнаним у світі комплексним підходом, що передбачає відпрацювання відповідних цілеспрямованих заходів політичного, технічного, соціального й економічного характеру. Такі заходи можуть виявлятися в найрізноманітніших формах, як-от: стратегічні вказівки, законодавство, плани забезпечення готовності, проекти в сільськогосподарському секторі, програми

страхування тощо. Цей підхід дозволяє враховувати потреби всього суспільства у безпечному середовищі існування через ухвалення обґрунтованих управлінських рішень у сфері зниження техногенних та природних ризиків і мінімізації їх негативних наслідків для населення та довкілля.

Загалом цей підхід передбачає виконання на рівні держави відповідних завдань, найбільш важливим з яких є включення заходів щодо зниження ризику катастроф у плани і програми соціально-економічного розвитку [144]. Кінцевою метою при цьому є запобігання виникненню нових і зниження відомих ризиків катастроф шляхом здійснення комплексних та інклюзивних економічних, структурних, юридичних, соціальних, медико-санітарних, культурних, освітніх, екологічних, технологічних, політичних та інституційних заходів, що запобігають і знижують схильність до впливу небезпечних чинників і вразливість до катастроф, підвищують готовність до реагування та відновлення і тим самим зміцнюють потенціал протидії держави.

Зниження ризику катастроф має здійснюватися на місцевому, регіональному і загальнодержавному рівнях з урахуванням таких пріоритетів [144]: розуміння ризику катастроф; удосконалення організаційно-правових рамок управління ризиком катастроф; інвестиції в заходи зі зниження ризику катастроф з метою зміцнення потенціалу протидії; підвищення готовності до катастроф для забезпечення ефективного реагування та впровадження принципу «Зробити краще, ніж було» в діяльність із відновлення, реабілітації та реконструкції.

Важливим завданням при цьому є імплементація діяльності щодо зниження ризику техногенних та природних катастроф як невід'ємної частини стратегій і програм у сфері цивільного захисту та збільшення стійкості держави до впливу вражаючих чинників, в тому числі викидів у навколишнє середовище забруднюючих речовин вище встановлених законодавством норм. Особлива увага має бути приділена забезпеченню стійкості функціонування медичних установ для надання доступу до послуг невідкладної допомоги в умовах можливих надзвичайних ситуацій.

Позитивний досвід багатьох країн свідчить про те, що створення дієвого механізму зниження ризику техногенних та природних катастроф в Україні матиме низку переваг, серед яких: поліпшення координації зусиль із сусідніми державами,

залучення ресурсів приватних компаній та міжнародних організацій, обмін досвідом із фахівцями у сфері зниження ризику катастроф з різних країн світу, а також підвищення позитивного іміджу нашої держави через запровадження визнаних у світі ризик-орієнтованих підходів для підвищення стійкості держави до впливу надзвичайних ситуацій різного походження.

Отже, натеper існує необхідність в аналізі характеру змін надзвичайних ситуацій техногенного і природного характеру в умовах України, адаптації міжнародного досвіду щодо національної оцінки ризику для критичної інфраструктури, можливості його імплементації та практичного застосування в умовах України, оцінці ризику економічних збитків внаслідок надзвичайних ситуацій різного походження в Україні, акцентуючи увагу на НС унаслідок наявності у навколишньому середовищі шкідливих забруднюючих речовин понад ГДК у викидах підприємств електродного виробництва в Запорізькій області.

### **1.3 Токсичний вплив монооксиду вуглецю на здоров'я людини внаслідок виникнення надзвичайних ситуацій техногенного характеру у потенційно небезпечних регіонах**

Глобальний масштаб людської діяльності проявився не більше 100 років тому і став очевидним у період сучасного науково-технічного прогресу. З цього часу проблема забруднення атмосферного повітря набула гострого глобального характеру. Проблема забруднення повітря актуальна для всіх країн світу, але по всій планеті повітряна маса забруднена неоднаково. Найбільша нестача чистого повітря спостерігається в економічно розвинених країнах та великих мегаполісах, де інтенсивно працюють металургійні, хімічні, енергетичні, нафтохімічні та будівельні підприємства. Дані об'єкти під час роботи здійснюють викиди в атмосферу шкідливих речовин, серед яких монооксид вуглецю, як вважається, є єдиною найбільш поширеною причиною отруєнь, як в промислових умовах, так і в побуті. Тисячі людей щорічно вмирають у результаті інтоксикації СО. Передбачається, що число жертв не смертельного отруєння, які страждають від постійного розладу

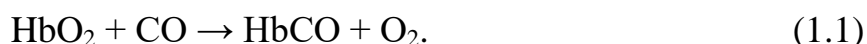
нервової системи, перевищує цю цифру. Величина небезпеки для здоров'я, фатального і нефатального характеру, яка надходить від монооксиду вуглецю, є величезною, і отруєнь відбувається набагато більше, ніж це зараз виявляється [127, 145].

Природні джерела надходження СО в атмосферу Землі дають близько 3800 млн т монооксиду вуглецю на рік, забезпечуючи рівень його концентрації в атмосфері всього 0,01–0,9 мг/м<sup>3</sup> (або менше 0,0001 %) [146]. На поверхні Землі СО утворюється при неповному анаеробному розкладанні органічних сполук і при згорянні біомаси, в основному, в ході лісових і степових пожеж, а також в результаті виділення мікроорганізмами, рослинами, тваринами, людиною. Монооксид вуглецю потрапляє в атмосферу також у складі вулканічних газів (до 5,6 %) і болотного газу (до 13 %). З поверхневих шарів океану в рік виділяється до 220 млн т СО, що утворюється при фоторозкладанні продуктів життєдіяльності планктону, червоних, синьо-зелених та інших водоростей. Деяка кількість СО у верхніх шарах атмосфери утворюється при фотодисоціації СО<sub>2</sub>, електричних бурях і надходить на Землю з дощовою водою.

У результаті антропогенної діяльності людини в атмосферному повітрі промислово розвинених центрів щорічно концентрується 350–600 млн т СО, з яких 56–62 % припадає на частку автотранспорту, причому вміст монооксиду вуглецю у вихлопних газах може сягати 12 % [146]. Нестерпними і смертельними для людини концентраціями чадного газу виявляються 11500 мг/м<sup>3</sup> при вмісті СО в повітрі 1 % при часі впливу газу 3 хвилини, 3500–4000 мг/м<sup>3</sup> – при вмісті СО 0,3–0,4 % та 30-хвилинному впливі, 2300 мг/м<sup>3</sup> – при вмісті СО 0,2 % та 60-хвилинному часі експозиції [127]. Для гарантування збереження життя та здоров'я людей встановлена норма середньодобової гранично допустимої концентрації, яка не повинна перевищувати для населення 3 мг/м<sup>3</sup>. В разі вдихання повітря з максимально разовою гранично допустимою концентрацією (ГДКм.р.) 5 мг/м<sup>3</sup> час експозиції не повинен перевищувати 20-30 хвилин. У повітрі робочої зони протягом усього робочого дня концентрація монооксиду вуглецю допустима в кількості 20 мг/м<sup>3</sup>, що складає близько 0,002 % СО. В разі, якщо вміст монооксиду вуглецю виявляється близько 0,02 %, то навіть при відсутності симптомів інтоксикації працездатність людей знижується

на 30 %. Для багатьох великих міст характерне перевищення гранично допустимих концентрацій монооксиду вуглецю у 20–30 разів.

Молекули CO у порівнянні з іншими хімічними сполуками погано вступають в реакцію, і може здатися, що ця інертна речовина не є небезпечною для здоров'я. Однак CO має вкрай неприємну для людини властивість – він здатен специфічно зв'язуватися з гемоглобіном Hb, утворюючи міцний комплекс карбоксигемоглобін HbCO за реакцією:



Утворення HbCO відбувається дуже швидко, оскільки спорідненість гемоглобіну до CO у 250 разів більша, ніж спорідненість до кисню [146]. Швидкість утворення HbCO залежить від його вмісту у повітрі, що вдихається людиною. Наприклад, наявність 1 об'єму монооксиду вуглецю у 1500 об'ємах повітря означає утворення 50 % HbCO [146], що супроводжується головним болем і зниженням розумової діяльності. Вдихання CO призводить, в першу чергу, до гемічної гіпоксії внаслідок шкідливого ефекту зниження кисневої ємності крові [147, 148]. Високий вміст CO в атмосфері міст сприяє зростанню серцево-судинних захворювань серед міського населення, так як серце, піддаючись значним навантаженням, вимушене переганяти в більш жорсткому ритмі отруєну карбоксигемоглобіном кров.

Розчини карбоксигемоглобіну яскраво-червоного кольору, їх спектр поглинання характеризується максимумами при довжині хвилі 570 і 539 нм. Внаслідок цього при отруєнні CO шкірні покриви постраждалих можуть набувати рожевого відтінку, при цьому лікарі описують наявність гіперемії або еритеми.

Якщо швидкість утворення HbCO зростає в геометричній прогресії, то зворотна реакція (вивільнення гемоглобіну, відділення його від CO) має лінійну залежність. Розщеплення карбоксигемоглобіну на Hb і CO відбувається у 10000 разів повільніше, ніж розщеплення оксигемоглобіну на Hb і O<sub>2</sub>. Швидкість заміщення HbCO HbO<sub>2</sub> залежить виключно від кількості кисню, що знаходиться у газовій суміші, яка вдихається [147–149]. Період напіврозпаду HbCO становить 320 хвилин, якщо

потерпілий дихає повітрям, 80 хвилин при вдиханні 100 % O<sub>2</sub> та 23 хвилини при диханні 100 % O<sub>2</sub> в барокамері при тиску 3 атм.

У клінічних умовах незалежно від важкості стану пацієнта і кількості кисню, що він вдихнув, через 12 годин після припинення контакту з СО концентрація НbСО у крові не перевищує нормальні показники. Проте стан пацієнта буде визначатися не тільки важкістю гіпоксичних ушкоджень, отриманих у період наявності гемічної гіпоксії, але також формуванням гіпоксії біоенергетичної, в основі якої лежить мітохондріальна дисфункція. Крім гемоглобіну, СО блокує гем інших білків, які беруть участь у тканинному диханні. Спорідненість до СО у цих білків значно менша, ніж у гемоглобіну, проте і вивільнення їх із зв'язку з СО відбувається значно повільніше – протягом 48–72 годин. Відповідно, у цей період може бути серйозно знижена клітинна енергопродукція, і є високий ризик розвитку або посилення важкості гіпоксичної енцефалопатії, а також розладів серцевої діяльності [150, 151].

Отруєння СО становить найбільшу частку зареєстрованих інтоксикацій отруйними газами. У Великобританії щорічно близько 50 чоловік гинуть в результаті інтоксикації СО при щорічній констатації 1000–1100 отруєнь СО. У США від отруєння СО щорічно гине близько 500 чоловік, а кількість випадків інтоксикації СО перевищує 15000 [152, 153].

Хоча більшість летальних отруєнь не мають професійного характеру, проте залишається підвищений ризик шкідливої дії СО на підприємствах, викидами яких є продукти горіння вуглецевих матеріалів типу вугілля, деревини, паперу, мастила, бензину, газу, вибухових речовин в умовах нестачі повітря або кисню. Будь-який процес, при якому може відбутися неповне згоряння органічного матеріалу, є потенційним джерелом монооксиду вуглецю. У результаті діяльності людини виробляється більше 10 % монооксиду вуглецю від кількості СО, що утворюється природним шляхом. Основними джерелами викидів монооксиду вуглецю є ливарні виробництва, установки каталітичного крекінгу на нафтопереробних підприємствах, процеси дистиляції вугілля та деревини, печі випалу та графітації електродів, заводи технічного вуглецю, коксові батареї, печі випалу вапна, печі відновлення на заводах крафт-паперу, виробництво синтетичного метанолу та інших органічних сполук з

монооксиду вуглецю, спікання завантажувальної сировини доменної печі, виробництво карбїду, виробництво формальдегіду, газові підприємства та заводи з переробки відходів.

Вміст CO у димових газах, що утворюються і виділяються у процесі промислового виробництва, різняться та складає: 13–15 % для газів від діючої вагранки; до 18 % для газу, що виділяється мергелем; 75–90 % для газів закритих феросплавних печей; до 30 % у доменному газі; до 3,4 % для газів розплавленого та застигаючого чавуну; 25 % в бесемерівському конверторному газі; 32,2 % у газі від печей виплавки алюмінію; до 50 % у порохових газах; від 1,0 до 13,7 %, в середньому 6,3 %, у вихлопних газах автомобілів в залежності від системи двигуна, виду палива та від умов роботи двигуна; від 0,1 до 3,9 % у вугільному пилу [147].

Невеликі опалювальні установки викидають CO до 20 разів більше на одиницю тепла, ніж промислові котельні, і в 500 разів більше, ніж електростанції. Викиди CO перевищують 2 % від маси спалюваного твердого палива, а при спалюванні мазуту і природного газу незначні. У теплоенергетичних установках та промислових печах найменший вихід CO та інших продуктів неповного згоряння має місце при спалюванні природного газу (концентрації CO в димових газах зазвичай не більше 0,02 %). При спалюванні газу і мазуту в малих опалювальних установках вихід CO може бути трохи більшим, але його концентрація у димових газах все ж не перевищує 0,05 %. В окремих випадках при спалюванні доменного газу в опалювальних простінках коксових батарей та при сушінні ковшів і жолобів концентрація CO у димових газах може бути досить високою – 15000–32000 мг/м<sup>3</sup> (концентрація у газі до 1 %). При спалюванні твердого палива концентрація CO в димових газах зазвичай вище (до 0,5 %), при цьому вона максимальна при спалюванні твердого палива у малих опалювальних установках, оснащених шаровими немеханізованими топками [154].

В цілому, зниження викидів CO можна досягти за рахунок збільшення повноти згоряння палива у котлах малої потужності, використання методів термічного і каталітичного окиснення для очищення димових газів у металургійному виробництві, недопущення загоряння торфовищ, лісів, звалищ, трави.

Не дивлячись на те, що СО має високу токсичність та великі об'єми викидів в атмосферу, до останнього часу ні в нашій країні ні за кордоном не були запроваджені ефективні методи санітарної очистки відхідних газів від цього небезпечного компоненту. Винятком є лише викиди автомобільних газів, очистка яких проходить за методом каталітичного окиснення СО. Це найбільш результативний та найдорожчий метод боротьби з монооксидом вуглецю. Суть його полягає в тому, що вихлопні гази, до складу яких входить монооксид вуглецю, пропускають через резервуар з наповнювачем у вигляді гранул чи сот, що вкриті тонким шаром каталізатора та містять у своєму складі, в основному, благородні метали [155]. Найкращу каталітичну дію забезпечує платиновий каталізатор, але він має і саму високу ціну. Він дозволяє знешкодити 96–98 % токсичних речовин, перетворюючи їх на воду та вуглекислий газ. Проте таке обладнання дуже дороге, має низьку пропускну здатність і не може задовільнити потреби великих підприємств.

Розробка каталізаторів окиснення СО до СО<sub>2</sub> представляє собою важливу наукову і прикладну проблему. Реакції каталітичного окиснення СО присвячені численні дослідження, так як її, з одного боку, розглядають як модельну для вивчення механізму гетерогеннокаталітичного процесу, а з іншого, вона має велике практичне значення для вирішення проблеми техногенного забруднення навколишнього середовища.

Загалом, вибір способу очищення газів від монооксиду вуглецю залежить від об'єму газу, що очищається, і концентрації в ньому СО. Знешкодження викидів від монооксиду вуглецю здійснюється адсорбційними, абсорбційними, термічними і каталітичними методами. Адсорбційні та абсорбційні методи застосовуються вкрай рідко. Ці методи безперспективні для промисловості через громіздкість установок і дорожнечу сорбентів. Термічні способи видалення СО з димових газів використовують, коли концентрація СО в димових газах перевищує 3 %, при порівняно невеликих об'ємах газів, що відходять, коли витрати на їхнє нагрівання до температури займання невеликі. Термічні методи у чистому вигляді, тобто без використання додаткового тепла, придатні для знешкодження газів тільки при вмісті СО більше 12 % або температурі газів більш 850–900 °С. Термічні методи у вигляді



допалювання в спеціальних камерах на пальниках застосовуються на підприємствах чорної металургії для знешкодження конвертерних газів перед скиданням в атмосферу і газів закритих феросплавних печей. З огляду на підвищений вміст СО у цих газах, такий спосіб очищення не можна визнати раціональним. Гази чавуноливарних вагранок знешкоджують двома способами: допалом в самій вагранці (іноді з додаванням невеликої кількості природного газу) або допалом в спеціальних виносних топках з використанням тепла димових газів для підігріву повітря до 170–190 °С (останній спосіб частіше застосовується у великих вагранках – шахтних печах для плавки чавуну в ливарних цехах).

Каталітичне окиснення монооксиду вуглецю є одним з найбільш перспективних методів газоочистки, якщо врахувати його можливості переробляти багатокомпонентні гази з малими початковими концентраціями шкідливих домішок, досягати високих ступенів очищення, вести процес безперервно та уникати в більшості випадків утворення вторинних забруднювачів.

Каталітична очистка газоподібних викидів в атмосферу заснована на гетерогенному каталізі і служить для перетворення домішок у нешкідливі сполуки або сполуки, які легко видаляються з газової суміші.

Основні переваги каталітичного методу у порівнянні з найближчим аналогом – термічним способом допалювання – полягає в ряді його технологічних та експлуатаційних властивостей, а саме: високій ефективності, економічності, відсутності шкідливих побічних явищ, зокрема, утворення оксидів азоту.

Каталітичний метод за рахунок зниження температури процесу до 200–400 °С в 2–2,5 рази дешевше термічного допалювання через відповідне скорочення витрати енергії на підігрів газів та забезпечує більш повне видалення домішок – до 97–99,9 % [154]. Також каталітичне окиснення у стаціонарному режимі протікає при більш низьких температурах, ніж займання органічних речовин, а це підвищує безпеку очищення.

Розробка кожного каталітичного процесу починається з вибору каталізатора. Таким чином, основними труднощами, що виникають при каталітичному способі конверсії СО, є розробка і синтез економічних з точки зору виготовлення і вартості

регенерації та ефективних з точки зору селективності та активності каталітичних систем.

У даний час по окисненню CO опубліковано більше 25000 робіт (дані Scopus, 2019 рік), велика частина яких була присвячена дослідженню каталізаторів на основі благородних металів (Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ru), що пов'язано з їх високою активністю при конверсії CO, починаючи з температур навколишнього середовища. Тим не менше, поряд з хорошими показниками активності такі каталізатори характеризуються високою собівартістю, а іноді і обмеженою доступністю. У зв'язку з цим зберігається серйозна зацікавленість до вивчення каталітичних систем, активними компонентами яких є сполуки дешевих перехідних металів на доступному природному носії.

#### **1.4 Особливості застосування каталізаторів різних типів у процесах знешкодження монооксиду вуглецю та смолистих речовин димових газів**

Незважаючи на те, що більшість розроблених останнім часом каталізаторів мають високу ефективність, більше 40 % з них досить дорогі у виробництві. Це очевидно, оскільки у більшості каталітичних систем використовуються благородні метали у різних співвідношеннях. Тому цікаво проаналізувати ефективність різних каталізаторів, які містять в своєму складі ряд металів від благородних до перехідних і рідкоземельних [156].

Окиснення CO на каталізаторах на основі благородних металів при низьких парціальних тисках реагентів вивчалось з середини 20 століття. Реакція CO з O<sub>2</sub> була досить широко досліджена на активній поверхні металів, таких як: Pd, Pt і Rh [157]. Висновки досліджень вказують на два можливих типи механізму реакції для таких систем. Був зроблений висновок, що реакція протікає легше, якщо CO попередньо адсорбований і O<sub>2</sub> може бомбардувати його, ніж коли спочатку адсорбується O<sub>2</sub> і CO вступає в реакцію з ним. Основна причина цього полягає в тому, що кисень адсорбується дисоціативно, в той час як монооксид вуглецю адсорбується недисоціативним способом і, отже, стабільність заряджених проміжних комплексів,

які утворилися за рахунок дисоціативної адсорбції кисню, значно менша у порівнянні з комплексами, що утворюються у процесі реакції з недисоціативною адсорбцією монооксиду вуглецю.

За результатами досліджень, механізм реакції окиснення CO на поверхні благородних металів ґрунтується на тому, що стадія низької активності каталізатора обумовлена наявністю отруйного шару CO, який послідовно замінюється активним шаром оксиду металу і хемосорбованим киснем у різних співвідношеннях. Разом з тим, сильна зміна каталітичної активності по кривій поверхні вигнутого кристалу Pd під час каталітичного окиснення CO доводить, що немає точного обґрунтування того, що можна повністю забезпечити проходження даних перетворень [158]. Крім того, при вивченні взаємодій на поверхні благородних металів було відмічено, що навіть при модифікуванні каталізатора наночастинками збільшення конверсії CO не спостерігалось [159]. Також було відзначено, що поліоксометалати типу Кеггіна (ПОМ)  $\text{Cs}_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , леговані частинками Au, проявляли U-подібний тип конверсії CO в залежності від температури [159, 160]. Проте було показано, що каталітична активність Au сильно корелює з кількістю кисневих вакансій на поверхні відновлюваних оксидів металів, що грають виняткову роль в  $\text{O}_2$ -активації, та залежить від розміру наночасток золота та формування контактних структур між Au та підложками [161].

З величезного числа каталізаторів, відкритих на сьогоднішній день у цій галузі, тільки три з них ( $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Ag/Mg(OH)}_2$  і Au/ПОМ) мають U-подібну криву ефективності при очищенні від CO [156]. Більшість дослідників пов'язують цю негативну енергію активації зі зниженням числа ефективних зіткнень молекули CO з поверхнею каталізатора при більш високій температурі. Тим не менше, немає експериментальних або теоретичних доказів для таких залежностей, так як при дослідженні поліоксометалату Au/ПОМ досягається 100 % конверсії CO у  $\text{CO}_2$  при температурі 25 °C [159]. Хоча даний каталізатор здається досить привабливим варіантом для промислового застосування через його високу ефективність конверсії CO, варто відзначити, що отруєння субстрату Au, агрегація наночастинок Au після прожарювання, розкладання ПОМ у лужному середовищі та висока вартість

виготовлення даного каталізатора виключають можливість його застосування на промислових підприємствах.

Варто також відзначити значне падіння активності каталізаторів після їх зберігання [162]. Застосування відновлювальної обробки воднем у випадку  $\text{Au/La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  забезпечує різке підвищення його активності, проте вимагає додаткових витрат при його використанні.

Недавні дослідження кріптомеланів  $\text{K}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+})_8\text{O}_{16}$  привернули увагу деяких дослідників [163]. Інтерес викликає їх модифікація благородними металами через велику площу поверхні. Недавно був вивчений на предмет окиснення CO паладій, нанесений на октаедричні молекулярні сита кріптомеланового типу  $\text{MnO}_x$  (OMS-2) [164]. Було відзначено, що висока рухливість кисню і низька здатність до відновлення при невисокій температурі були двома основними чинниками, які відповідають за ступінь конверсії CO, що складала близько 90 % при 56 °C. Показано, що при використанні  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  і  $\text{CoO}_x$  можна досягти і більш високого ступеня конверсії завдяки тому, що кріптомелани мають велику площу поверхні та підвищену пористість між частинками. Однак важко встановити хімічний механізм використання таких каталізаторів через складнощі, пов'язані з аналізом поверхонь з дуже високою пористістю, так як важко визначити місцевий хімічний механізм у кожній порі та її поверхні. Хоча вони мають значно більш високу ефективність при температурі близько 27 °C, такі каталізатори не є оптимальним вибором для промислового застосування через високу вартість виготовлення і складнощі з підтриманням оптимальних параметрів реакції під час його виробництва.

Дослідження Au-Cu каталізатора, що наносився на оксиди одного-двох металів  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  і  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , демонструють високу ефективність у різних умовах експлуатації, що є актуальними для очищення промислових викидів [165].  $\text{AuCu/CeO}_2\text{-SiO}_2$  був більш стабільним через його велику площу поверхні і меншу кількість утворення проміжних сполук формиату і карбонату, що зменшувало відкладення вуглецю. Таким чином, такі нові матеріали мають достатній потенціал для великомасштабних використань, але їх

застосування обмежується високою вартістю виготовлення через присутність благородного металу.

Одними з широко відомих каталізаторів окиснення CO в CO<sub>2</sub> є каталізатори на основі глинозему, модифікованого родієм і лантаном: Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Хоча термічна і хімічна стабільність нанесених на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> каталізаторів ще досить мало вивчена, глинозем є ефективною основою для каталізаторів, родій має високу стабільність, зберігаючи початкові фізичні характеристики і хімічні властивості при повторному використанні [166]. Дисперсія родію на поверхні оксиду алюмінію зберігається навіть при температурі близько 700 °C. Безперечною перевагою каталізатора Rh/LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> є відсутність відкладення коксу при зменшенні концентрації кисню нижче 0,3 об. %, проте, у порівнянні з LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, родієвий каталізатор не забезпечує високої ефективності окиснення монооксиду вуглецю у присутності кисню.

При використанні чистого полікристалічного Rh (III) у широкому діапазоні відзначається, що кінетика окиснення CO залежить від температури поверхні. Для певного діапазону тисків передбачається, що нижче температури 152 °C швидкість реакції зростає з підвищенням температури, і енергія активації становить 83,7 кДж/моль, а при температурі вище 177 °C швидкість реакції зменшується з підвищенням температури, і енергія активації становить (-29,3) Дж/моль [166]. Отже, якщо локальна температура на поверхні теплообміну перебуває на рівні вище 177 °C, загальна ефективність такого процесу різко зменшиться через зниження швидкості реакції.

Для зниження вартості отримання каталізаторів цікаво розглянути залежність їх ефективності від типу металу, яким модифікується поверхня. Ряд каталітичної активності для простих оксидів в реакції окиснення CO виглядає наступним чином: Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> > CuO > NiO > MnO<sub>2</sub> > Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > ZnO > V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > TiO<sub>2</sub> [167].

За даними досліджень [168, 169] з'ясовано, що каталізатори на основі чистого оксиду ванадію (V) Ag<sub>0.35</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> та Cu<sub>0.35</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, незважаючи на високу ефективність, не застосовуються для конверсії CO димових газів, оскільки вони чутливі до високих температур. Накопичення вуглецю на каталізаторі спостерігається при температурі

вище 375 °C. Крім того, при температурі 500 °C каталізатор повільно окиснюється у надлишку кисню до суміші  $\text{CuV}_2\text{O}_6$  та сильно розупорядкованого  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Утворення  $\text{CO}_2$  з  $\text{CO}$  у присутності  $\text{V}_2\text{O}_5$  досить глибоко досліджена у [170–172]. Результати показують, що у разі стабільності  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  до температури 800 °C каталізатор  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  більш ефективний з точки зору дисперсії та площі поверхні тільки до температури 600 °C. У таких системах концентрація  $\text{CO}$  у газі не повинна перевищувати 10 об. %, тому що при більш високих концентраціях каталізатори  $\text{V}_2\text{O}_5$  дезактивуються швидше через отруєння активних центрів і зменшення вмісту міжкристалічного кисню [173]. Крім того, було відзначено, що концентрація  $\text{CO}_2$  не впливає на параметри реакції через менший ступінь спорідненості  $\text{CO}_2$  до адсорбції на поверхні таких каталізаторів [172], хоча зазвичай спостерігається, що  $\text{CO}_2$  фізично поглинається на поверхні різних оксидів перехідних металів.

Для досягнення більш високої конверсії з одночасним збільшенням теплової стабільності каталізаторів взаємодія  $\text{CO}$  з нанотрубками  $\text{V}_2\text{O}_5$  була досліджена і теоретично, і експериментально. Молекула  $\text{CO}$  адсорбується на внутрішній і зовнішній стінках  $\text{V}_2\text{O}_5$  за рахунок фізичної та хімічної адсорбції. Було виявлено, що утворюється бідентатний карбонат-іон при хемосорбції  $\text{CO}$ , який у подальшому розкладається на нанотрубках  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Оксид ванадію (V) з міжкристалічним киснем бере участь у реакціях розкладання карбонату на внутрішній стінці каталізатора, що вимагає меншої енергії активації і виділяє більше екзотермічної теплоти. Встановлено, що енергія деформації  $\text{V}_2\text{O}_5$  значно менша, ніж у інших оксидів перехідних металів [174], що виступає як додатковий фактор, який сприяє високій стабільності нанотрубок пентоксиду ванадію в порівнянні з іншими оксидами перехідних металів. Слід зазначити, що атоми кисню, які беруть участь у реакції, є внутрішніми міжкристалічними наряду з киснем, що надходить ззовні. Однак, не дивлячись на достатню кількість досліджень термічної стабільності та каталітичної активності нанотрубок з оксиду ванадію, все ще відзначаються труднощі при їх синтезі. І хоча існують способи економічного отримання нанотрубок, їх застосування в промисловості обмежується через можливість фазового переходу кристалічної

решітки  $V_2O_5$  у  $V_2O_3$  при температурі  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , що значно знижує його активність і площу поверхні [175].

Незважаючи на відновлення чистих оксидів ванадію вище температури  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , термостабільність до температури  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  була досягнута для  $V_2O_5$  шляхом додавання носія  $SiO_2/TiO_2$  або  $Al_2O_3$  без будь-яких істотних змін його каталітичної активності [173, 176]. Збільшення термостабільності обумовлене утворенням міцних  $(-V-O-O-Al-)$  або  $(-V-O-O-Si-)$  зв'язків.

Порівняння площі поверхні каталізаторів на носії з  $Al_2O_3$  і каталізатора на носії з  $SiO_2/TiO_2$ , як впливає з [173, 177], показало, що ті, що нанесені на  $Al_2O_3$ , мають порівняно велику площу поверхні. Але деякі літературні дані [178] вказують на те, що нанесені на  $Al_2O_3$  каталізатори  $Ga_2O_3$ ,  $SnO_2$  та  $V_2O_5$  вимагали попередньої активації при температурі  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  з підтриманням тієї ж температури протягом усієї реакції, що ускладнює процес конверсії.

Оскільки каталізатори на основі оксиду алюмінію дуже чутливі до спікання, дослідження по окисленню  $CO$  в  $CO_2$  на  $V_2O_5/Al_2O_3-La_2O_3-CeO_2$  є перспективною областю досліджень. Оскільки комбінація оксиду лантану та оксиду церію [179] показали досить багатообіцяючі результати з високою термостійкістю, варто говорити про використання  $Al_2O_3$ , легovanого  $La_2O_3-CeO_2$ , для використання у процесах знешкодження шкідливих забруднюючих речовин, проте його застосування вимагає додаткових витрат у зв'язку з складністю отримання.

Через високу енергію активації  $V_2O_5/Al_2O_3$  не можна використовувати в якості каталізатора окиснення  $CO$  при невисоких температурах [178]. У той же час у  $SiO_2$  відсутня механічна міцність, а у  $TiO_2$  – термічна стабільність. Отже, відповідні каталізатори теж будуть малоефективні. Однак, каталізатори  $V_2O_5/SiO_2-TiO_2$  можна розглядати як екологічні каталізатори, оскільки дезактивовані відходи мають потенціал у виробництві бетону [180, 181] через присутність в ньому значної частки кремнезему, а наявність титану підсилює механічну міцність бетону. Тому подальша робота в цій області каталізу повинна бути зосереджена на підвищенні активності  $V_2O_5/SiO_2-TiO_2$  завдяки своїй потенційній екологічності.

Щодо оксиду олова (IV), то його досить висока активність пов'язана з чутливою поверхнею до умов прожарювання через швидкі зміни в елементарній комірці  $\text{SnO}_2$ . Даний каталізатор активний для окиснення CO при помірно низькій температурі  $<150\text{ }^\circ\text{C}$  [182]. Крім того,  $\text{SnO}_2$  досить швидко може дезактивуватися через присутність вологи у димових газах. Хоча вміст води у каталізаторі знижується зі збільшенням температури прожарювання, в той же час спостерігається значне зменшення площі поверхні каталізатора через термічне старіння. Тому прожарювання необхідно проводити при більш низькій температурі, щоб отримати каталізатор з великою площею поверхні, проте в даному випадку, крім підвищення вмісту вологи, збільшується температура каталітичної конверсії CO. Тенденції зниження ступеня конверсії CO у зразках, прожарених при більш низькій температурі, відносять до лімітуючої стадії швидкості десорбції  $\text{CO}_2$ , тобто через більш повільну швидкість десорбції  $\text{CO}_2$  площа вільної поверхні стає менш доступною для молекул реагентів і, отже, конверсія падає через відсутність активних центрів. Тому оксид олова (IV) малоефективний для окиснення CO у промислових умовах.

Для підвищення ефективності каталізатора  $\text{SnO}_2$  при окисненні CO було запропоновано отримувати гелі  $\text{SnO}_2\text{-CuO}$ . При цьому максимальну каталітичну активність було отримано для каталізатора з атомним співвідношенням  $\text{Cu:Sn} \sim 0,55:1$  та термічній активації до температури  $450\text{ }^\circ\text{C}$ . Проте, їх застосування обмежене та використання можливе при температурі до  $100\text{ }^\circ\text{C}$  [183]. Отже,  $0,55\text{CuO/SnO}_2$  представляється одним з можливих варіантів для використання в якості каталізатора тільки при низьких температурах, проте навіть при температурі реакції  $80\text{ }^\circ\text{C}$  конверсія CO складає близько 96 %. Така висока активність каталізатора пояснюється наявністю  $\equiv\text{Sn-O-Cu}$ -груп на поверхні, які є джерелами міжкристалічного кисню для окиснення CO.

Іншими дослідженнями було доведено, що каталізатор  $\text{SnCu}_3\text{O}_{10}$  виявляє найвищу активність та високу водостійкість завдяки тому, що в каталізаторі присутні три види часток міді, тобто високодисперсний CuO, об'ємний CuO та Cu, включена в решітку  $\text{SnO}_2$ . Високодисперсний CuO та кисень у поверхневій решітці є активними



центрами каталітичного окиснення CO [184]. Проте така комбінація  $\text{SnO}_2\text{-CuO}$  не виявляє високої ефективності як  $0,55\text{CuO/SnO}_2$ .

При спробі збільшення ступеня конверсії CO шляхом легування оксиду олова паладієм з використанням носіїв  $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  всі приготовані каталізатори  $\text{Pd/SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  демонструють підвищену активність у порівнянні з  $\text{Pd/SnO}_2$  і  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$  завдяки присутності більш активних форм кисню, а також більшим площам поверхні, які покращують дисперсію Pd [185]. Запропонована можливість застосування в якості носія паладія  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  також забезпечує високу дисперсію для паладія та певну стабільність у присутності водяної пари [186]. Отриманий при сумісному осадженні  $\text{SnO}_2$  і  $\text{CuO}$  каталізатор з найвищою активністю  $\text{Cu}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_y$  відрізняється стійкістю до дезактивації водяною парою, що вказує на реальну можливість його використання для очищення димових газів [187]. Отриманий каталізатор оксиду олова з  $\text{Co}_3\text{O}_4$   $\text{Co}_{0,90}\text{Sn}_{0,10}$  також може бути рекомендований для очищення реальних газів з монооксидом вуглецю завдяки його прийнятній активності та, вочевидь, покращеній стабільності в присутності водяної пари [188]. Інші спроби легування оксиду олова ніобієм з включенням  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  з заміщенням 25 %  $\text{Sn}^{4+}$  демонструють кращу можливість використання його в якості носія для дорогоцінних металів для окиснення CO [189], що стосується і оксиду олова, модифікованого церієм з атомним співвідношенням  $\text{Sn:Ce}=2:1$  [190]. Наразі широко вивчається можливість застосування каталізатора  $\text{RuO}_2/\text{SnO}_2$  [191, 192], та, хоча отримані сполуки виявляють підвищення активності окиснення CO, жоден з них не є достатньо ефективним при невисокій температурі.

Рутеній як благородний метал серед платиноїдів Rh, Ru і Pt має найвищу активність ( $\text{Ru} > \text{Rh} > \text{Pt}$ ) [193]. Проте, так як він хімічно активний метал, в більшості випадків рутеній використовується у сполуках [191, 192]. Каталізатори на основі рутенію, такі як  $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ru/SiO}_2$ ,  $\text{Ru/CeO}_2$  були ретельно вивчені в літературі [194, 195]. Ґрунтуючись на висновках [196], можна сказати, що кремнезем забезпечує помітну структурну стабільність у порівнянні з глиноземом. Проте було відзначено, що відновлювальна активність CO на  $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$  значно вище, ніж на  $\text{Ru/SiO}_2$  [194]. Вищезазначена різниця у дослідженнях була тому, що активними центрами каталітичного окиснення CO були різні види частинок Ru. Зміна форми і розміру

рутенієвих каталізаторів при використанні його у вигляді наносфер і наностержней у вигляді  $5\text{Ru}/\text{CeO}_2$  також не забезпечує високу ефективність [195]. Можна зробити висновок, що рутенієві каталізатори не мають потенційні активні центри, які присутні в чистому Ru. Причина може бути у поганій дисперсії Ru або комплексоутворенні на поверхні носія.

Взаємодія монооксиду вуглецю з  $\text{ZnO}$  обмежена при температурі нижче  $250\text{ }^\circ\text{C}$  через невисоку швидкість реакції, що пов'язано з обміном  $\text{CO}$  і  $\text{CO}_2$  на поверхні каталізатора [197]. Хоча є спроби підвищення ефективності чистого  $\text{ZnO}$  шляхом отримання  $\text{Li-Zn}$  феритів [198],  $\text{ZnO}/\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -каталізаторів [199], але істотного підвищення активності цинкових каталізаторів не досягнуто.

При вивченні активності  $\text{NiO}$ -каталізаторів показано, при окисненні  $\text{CO}$  на оксиді нікелю лімітуючими стадіями є хемосорбція  $\text{CO}$  та взаємодія між адсорбованим киснем і монооксидом вуглецю [200–202]. Крім того, зниження каталітичної активності оксиду нікелю пов'язано з тим, що кисень хемосорбується на  $\text{NiO}$  при температурі  $200\text{--}360\text{ }^\circ\text{C}$ , у результаті чого адсорбція та десорбція кисню створюють дефекти решітки. Для зниження температури окиснення  $\text{CO}$  використовують різні модифікатори чистого оксиду нікелю. При додаванні  $\text{Li}_2\text{O}$  каталітична активність каталізатора різко знижується, що пов'язують зі зменшенням швидкості адсорбції монооксиду вуглецю [203]. Проведені дослідження з використанням в якості модифікуючих добавок  $\text{Ag}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Cr}$  [167, 204] показали, що енергія зв'язку кисню на поверхні каталізатора є загальною властивістю, яка дозволяє передбачити каталітичну дію. При використанні модифікованих каталізаторів досягається ефективність конверсії  $\text{CO}$  вище 60 %, при цьому відзначена їх термічна стабільність.

Останнім часом зроблено спроби підвищити активність каталізатора  $\text{NiO}$  шляхом прикріплення наночасток нікелю на поверхню  $\text{NiO-CeO}_2$  [205]. Високоактивна металічна нанофаза  $\text{Ni}$  демонструє високу каталітичну активність при  $50\text{--}110\text{ }^\circ\text{C}$  та стабільність протягом 100 годин. При отриманні мезопористого  $\text{NiO-CeO}_2$  каталізатора  $\text{Ni}_x\text{Ce}$  ( $x = 0,05; 0,1; 0,2$ ) показано, що міжфазний  $\text{NiO}$  виявляється основним активним компонентом для окиснення  $\text{CO}$ , причому ефективність

окиснення CO і міжфазний вміст нікелю знижується з підвищенням вмісту нікеля [206]. Проте, не дивлячись на позитивні результати, використання даного каталізатора в промисловому масштабі обмежується з наступних причин: складності, пов'язані з масовим виробництвом наночасток церію, та висока вартість виготовлення каталізатора.

Щоб усунути вищезазначені недоліки, оксид нікелю пропонується наносити на оксиди кобальту. Каталізатор  $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$  показує найкращу каталітичну активність, тоді як збільшення вмісту кобальту призводить до її зниження, що дозволяє зробити припущення, що аморфна фаза  $\text{NiO}$  є домінуючою активною фазою. Введення кобальта забезпечує задовільну стабільність, швидше за все, за рахунок утворення шпінелі  $\text{Ni-Co}$  [207]. Каталітична активність нанотрубок  $\text{NiO/NiCo}_2\text{O}_4$  перевершує  $\text{Pt}$  нижче температури  $100\text{ }^\circ\text{C}$  для окиснення CO [208]. Проте загалом при додаванні кобальта позитивний синергетичний ефект окиснення CO не відзначений, радше відмічається утворення більш стійкої структури каталізатора.

Використання чистого  $\text{Co}_3\text{O}_4$  у вигляді наностержнів для окиснення CO характеризується стабільністю роботи у вологому потоці димового газу вже при температурі  $77\text{ }^\circ\text{C}$  [209]. Легування кобальтом оксиду церію показує найкращі результати по конверсії CO при отриманні каталізатора 4 %  $\text{Co/CoO}_2$ , що має найбільшу кількість хімічно адсорбованого кисню на своїй поверхні [210]. Хоча такий каталізатор показує сильну взаємодію між високодисперсними активними центрами  $\text{Co}^{2+}$  та експонованим  $\text{Ce}^{3+}$  на поверхні носія  $\text{CeO}_2$  з утворенням окислювально-відновного циклу  $\text{Ce}^{4+} + \text{Co}^{2+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{Co}^{3+}$ , він є не досить ефективним при невисоких температурах та обмеженим у використанні в промисловості.

Доволі цікавими є дослідження по використанню інтерметалідів  $\text{NiAl}$ ,  $\text{NiAl}_3$ ,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  при знешкодженні CO у димових газах. Максимальне значення конверсії досягається при температурі  $300\text{ }^\circ\text{C}$  для  $\text{NiAl}_3$  [211, 212]. Введення добавок кобальту, марганцю та міді у співвідношенні 30 %  $\text{Ni}$  + 10 %  $\text{Co}$  + 11 %  $\text{Mn}$  + 2 %  $\text{Cu}$  + 47 %  $\text{Al}$  значно підвищує каталітичну активність інтерметаліда та забезпечує 70 %-ву конверсію CO при температурі  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Розроблені каталізатори більш бажані з

економічної точки зору у порівнянні з використанням паладієвих каталізаторів. Розрахунки показують, що використання Ni-Al каталізаторів економічніше застосування порошкоподібного каталізатора із вмістом 0,55 % мас. Pd у 34 рази та у 64 рази дешевше використання гранульованого каталізатора з носієм  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і вмістом 4,0 % мас. Pd при розрахунку на 1 кг каталізатора. Проте отримання сплавів з порошків чистих металів також передбачає значні економічні витрати.

При пошуку активних каталізаторів для знешкодження газів, що містять СО, досліджено велику кількість змішаних оксидних каталізаторів. Найефективніші з них являють собою суміші оксидів, які мають високу активність у чистому вигляді. Широке застосування знайшли, так звані, «гопкаліти», що отримують змішуванням діоксиду марганцю з оксидом міді (60 % MnO<sub>2</sub>, 40 % CuO) або більшою кількістю оксидів (50 % MnO<sub>2</sub>, 30 % CuO, 15 % Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і 5 % Ag<sub>2</sub>O) [167, 213]. Досліджувалося багато сумішей і сполук типу шпінелі. Деякі хроміти та ферити характеризуються значною каталітичною активністю, але при більш високих температурах, ніж діоксид марганцю. Практичне застосування отримав оксид міді, нанесений на оксид алюмінію, каталізатори на основі хроміту міді, а також деякі манганіти та ферити.

Відомо, що використання оксиду міді CuO в якості каталізатора при окисненні СО обмежена його дезактивацією, а також перетворенням в оксид міді (I) Cu<sub>2</sub>O через його взаємодію з монооксидом вуглецю [214]. При дослідженні бінарних сумішей хрому та міді встановлено, що присутність хрому сприяє відновленню оксиду міді (II) і зменшує розмір частинок разом з одночасним збільшенням однорідності самого каталізатора [215–217]. При використанні таких каталізаторів Cu-Cr спостерігається, що мідь діє як активна фаза, в той час як хром відіграє роль стимулятора відновлення фази міді у структурі CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Висока термічна і хімічна стабільність такої структури разом з ефективними каталітичними властивостями свідчать про перспективність використання такого каталізатора.

Порівняно з нікель-хромовою шпінеллю NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ступінь конверсії 94 %) мідно-хромовою шпінеллю CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> характеризується вищою каталітичною активністю у реакціях окиснення монооксиду вуглецю, що складає 98 % при температурі 300 °C

[218, 219]. При цьому виявлено каталітичну активність наночасток хроміту міді (ступінь конверсії не менше 10 %) навіть при низьких температурах 150 °C.

Каталізатор  $\text{Cu}_2\text{Ag}_2\text{O}_3$  демонструє високу каталітичну активність при температурі навколишнього середовища, яка складає 80 % при температурі 25 °C [220]. Також представлені результати досліджень нанокристалічного  $\text{CuO-CeO}_2$  як багатообіцяючої потенціальної каталітичної системи. Ця система показує високу активність по відношенню до конверсії CO та стабільну селективність одночасно з високою стійкістю до  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$  [221, 222].

Як видно, використання оксиду міді в складі бінарних каталізаторів знешкодження CO димових газів можливе, проте вимагає значних капіталовкладень через складності промислового виробництва та вартості реагентів.

Дослідження наночастинок феритів кобальту, нікеля, міді та цинку, а також їх змішаних металевих комбінацій із Cr, Cd, Mn, легованих паладієм, церієм та лантаном, вказують на широку можливість використання їх в якості каталізатора для окиснення CO [223, 224]. Суттєвою перевагою таких каталітичних систем є наявність магнітних властивостей, які дозволяють легко виводити їх з реакційного середовища за допомогою магніту та повторно використовувати декілька прогонів майже без втрати каталітичної активності. Крім того, наноструктури «ядро-оболонка» з діоксидом кремнію та діоксидом титану також можливо використовувати без втрати магнітних властивостей. Ферити, головним чином, синтезують шляхом співосадження, навіть без додавання допоміжних речовин [225]. Повна конверсія CO спостерігається на шпінельній феромагнітній фазі  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , нанесеній на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , при температурах 377–387 °C. При вивченні кінетики окиснення CO визначено, що в даному процесі приймає участь адсорбований кисень, локалізований на кисневих вакансіях у середовищі іонів  $\text{Fe}^{3+}$  [226]. Дослідження каталітичної активності  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -феритів також підтверджують раніше зроблений висновок, що каталітичні властивості феритів напряду залежать від структури феритної шпінелі та, своєю чергою, від їх магнітних властивостей [227].

Феритні технології досить ефективно використовуються у процесах очищення стічних вод від іонів важких металів [2, 228]. Тобто застосування феритного шламу в

якості цінної сировини для каталізаторів окиснення СО має хороший потенціал для використання в екологічних цілях. Як показують дослідження [228], мідь-феритний каталізатор може повністю перетворити СО в  $\text{CO}_2$  при температурі 140 °С. Каталітичні властивості Cu-фериту не знижуються навіть при концентрації  $\text{O}_2$  всього 1 %.

Загальна кількість застосувань наноферитних технологій для каталітичних цілей все ще відносно невелика, тому розробка ефективних рішень може стати ідеальною дослідницькою нішею щодо впровадження у виробництво феритних наноматеріалів для знешкодження монооксиду вуглецю димових газів.

Як показують останні дослідження, при використанні оксиду марганцю  $\text{MnO}_2$  в якості каталізатора 100 %-ї ефективності окиснення СО можна досягти при температурі 200 °С [229]. Результати вищезазначених досліджень показують кращі результати, ніж представлені в роботі [230], де застосування оксиду марганцю гарантує 50 % перетворення СО в  $\text{CO}_2$  при температурі 590 °С.

Якщо у випадку кобальту найбільш активним оксидом є шпінель  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , в якій кобальт присутній у двох валентних станах (+2 і +3), то, аналогічно, оксиди марганцю існують у вигляді ряду стехіометричних і нестехіометричних фаз ( $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  і  $\text{MnO}_2$ ), у яких валентність марганцю змінюється з +2 до +4 [231–234]. За даними публікацій [235, 236], у ряду оксидів марганцю каталітично-окислювальна активність зростає зі збільшенням валентності марганцю. Оксиди марганцю є структурно гнучкими і можуть переходити з однієї форми в іншу при нагріванні [237].

Проте, як відмічають інші дослідники, при використанні діоксиду марганцю спостерігається зниження його активності при температурі близько 350 °С внаслідок відновлення  $\text{MnO}_2$  до  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ - $\text{Mn}_3\text{O}_4$  [238].

Для зниження температури конверсії СО запропоновано використовувати бінарні та потрійні оксидні Mn-Cu-M каталізатори з Mn-Cu та M (M = Ce, Co, Cr і Fe), отримані шляхом окислювально-відновного осадження. При дослідженні каталітичних властивостей отриманих сумішей визначено, що каталізатор на основі оксиду Mn-Cu-Co показує найвищий рівень активності, який перетворює 90 % СО при відносно низькій температурі 75 °С. При цьому ефективність  $\text{MnO}_2$  та

Mn-Cu (0,1) складає відповідно 15 % та 65 %. При температурі 100 °C для  $\text{MnO}_2$  конверсія CO складає 20 %, тоді як для Mn-Cu (0,1) та Mn-Cu-Co вона сягає 100 % [230]. Підсилення каталітичних властивостей відбувається завдяки покращенню рухомості кисню та текстурних властивостей каталізатора Mn-Cu-Co.

Іншими авторами також підтверджено використання потрібного каталізатора у складі оксидів  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , CuO, що дозволяє знизити температуру процесу до 120–150 °C [239]. Причому відмічається, що електрохімічний діоксид марганцю, отриманий з фторвмісних електролітів, порівняно з хімічним  $\text{MnO}_2$  є більш активним каталізатором реакції окиснення CO. Тобто каталітичні властивості діоксиду марганцю можна істотно поліпшити у результаті зміни способу його отримання. В той же час відмічена висока ефективність використання для каталітичної конверсії CO до  $\text{CO}_2$  допованого іонами кобальту, міді та літію діоксиду мангану, отриманого електрохімічним методом [240]. Проте, незважаючи на високі показники ефективності і стабільності розглянутих каталізаторів, очікувати масштабного впровадження їх у виробництво у найближчі роки годі й сподіватися з різних причин, серед яких найбільш вагомі – висока ціна та складні методики отримання.

Відзначено, що при легуванні марганцем  $\text{CeO}_2$ -каталізатор, отриманий гідротермічним методом, забезпечує ступінь конверсії 50 % при температурі 82 °C завдяки високій концентрації адсорбованого на поверхні кисню, великій кількості вакансій кисню та підвищеній відновлюваності. Крім цього, даний каталізатор придатний для використання протягом чотирьох циклів при зберіганні його високої активності, що надає йому значних переваг для окиснення CO при низьких температурах [241]. Порівняно з іншими дослідженнями, в результаті яких показано, що при використанні каталізатора  $\text{CeO}_2/\text{Mn-CuO}$  з вмістом  $(\text{Cu}_9\text{Mn}_1)_6\text{Ce}_4$  ступінь конверсії при 200 °C складає 70 %, та максимальна ефективність окиснення CO сягає 97 % при температурі 375 °C, можна зробити висновок про кращі перспективи використання суміші оксидів марганцю та міді для знешкодження CO димових газів внаслідок своєї доступності та невисокої вартості, легкості в отриманні шляхом співосадження та більш низької температури застосування [242]. Проте необхідною умовою ефективного застосування каталізаторів на основі марганцю та міді є

неможливість використання в якості осаджувача сполук з натрієм, так як іони  $\text{Na}^+$  діють як каталітична отрута [243]. Хоча старіння осадів і збільшує каталітичну активність внаслідок зменшення концентрації поверхневого натрію на осадах оксидів, кращим варіантом є використання інших осаджувачів.

Що ж стосується виробництва, останнім часом відмічається можливість застосування гопкаліту  $\text{CuMnO}_x$  як перспективного каталізатора окиснення  $\text{CO}$  при низькій температурі, отримання якого проводять шляхом співосадження  $\text{KMnO}_4$  [244]. Легування оксидами металів ( $\text{CeO}_x$ ,  $\text{AgO}_x$ ,  $\text{AuO}_x$ ) підвищує здатність гопкалітових каталізаторів до адсорбції  $\text{CO}$  [245].

Щодо практичного використання гопкалітового каталізатора  $\text{CuMnO}_x$ , то його застосування у вологих умовах призводить до дезактивації. Уникнути цього небажаного результату можна шляхом приготування наночастинок гопкаліта  $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  піролізом в полум'ї. Оскільки при використанні даного каталізатора вдається досягти ефективності конверсії близько 60–70 % при температурі навколишнього середовища, такий каталізатор є перспективним в даний час [246], проте його отримання стикається з економічними затратами.

Щодо очищення газових викидів від смолистих речовин, як і випадку окиснення  $\text{CO}$ , в якості каталізаторів застосовують металеві та оксидні каталізатори на основі благородних та перехідних металів, а також природні мінерали, шамот, відвальний металургійний шлак, інтерметаліди, муллітокремнеземний волокнистий вогнетрив [1, 7, 154]. Перевагою використання металургійного шлаку як техногенної сировини є його дешевизна та доступність, проте його низька ефективність вимагає додаткової модифікації дорогими реагентами – солями кобальту. Застосування нікель-алюмінієвих інтерметалідів більш доцільно з економічної точки зору порівняно з паладієвими каталізаторами, проте отримання сплавів з чистих порошків металів також передбачає значні капітальні затрати. Муллітокремнеземний волокнистий вогнетрив, на відміну від попередніх каталізаторів, може бути встановлений стаціонарно на виході з борова печі випалювання. Проте муллітокремнеземний матеріал, як і доступний боксит, мають загальний недолік – низький термін служби каталізатора внаслідок коксування.



Відомо, що у більшості випадків каталітична активність твердих каталізаторів, отриманих методом гетерогенного нанесення шляхом осадження з розчину, пропорційна величині їх робочої поверхні [201]. Використання цеолітів у каталізі відомо давно завдяки гарній комбінації структурно-адсорбційних та фізико-хімічних властивостей при поєднанні з оксидами металів, що вільно вбудовуються у середину їх пор [247, 248]. Як показують дослідження, при нанесенні на мікропористий синтетичний цеоліт NaY оксиду заліза з вмістом 0,12 % при температурі 300 °C досягається рівень 50 %-ї конверсії CO, причому 100 %-ве перетворення відбувається при температурі 350 °C [249]. Щодо природних алюмосилікатів України, то окиснення монооксиду вуглецю відбувається на Pd-Cu-каталізаторах, нанесених на кислотомодифікований клиноптилоліт, морденіт, монтмориллоніт, трепел та базальтовий туф. Найефективніше очищення при температурі навколишнього середовища демонструє каталізатор на монтмориллоніті, де ступінь конверсії вище 90 %, хоча для очищення від CO можливо застосувати і трепел, так як не потрібна його кислотна обробка [250, 251]. Проте вказані природні алюмосилікати застосовуються в індивідуальних засобах захисту органів дихання поряд з гоппалітовими патронами закордонного виробництва та не призначені для масштабного використання у промисловості нашої держави.

В результаті проведення порівняльного аналізу існуючих каталітичних систем знешкодження монооксиду вуглецю та смолистих речовин можна підсумувати, що в разі очищення димових газів промислових підприємств найперспективнішим можна вважати використання в якості каталізаторів феритів різного походження. Підтвердженням цього є можливість розглядати цінність фериту як окислювача з низькою чутливістю до каталітичних отрут також і як перспективний матеріал з точки зору екологічного каталізу, оскільки в разі його використання будуть відсутні проблеми з експлуатацією та утилізацією, так як ферит не токсичний і обмежено біодеградабельний. Крім того, ферити можна використовувати в якості не тільки цінного каталізатора, але і носія активної фази.

У той же час структура і властивості експериментально досліджених каталітичних систем, що містять прості і складні оксиди перехідних металів, отримані

шляхом осадження на компоненти технологічного процесу при виробництві електродної продукції та на доступний вітчизняний мікропористий матеріал, дозволяють розглядати їх як на макрорівні, так і на мікрорівні – як доступні нанореактори для окиснення монооксиду вуглецю та смолистих речовин димових газів промислових підприємств.

### **1.5 Комплексне використання природного цеоліту-кліноптилоліту у технологіях захисту навколишнього середовища**

З розширенням різноманітності екологічно безпечних матеріалів у технологіях захисту навколишнього середовища, зокрема в процесах сорбції та іонного обміну, досить ефективним є застосування нативних або модифікованих форм кліноптилолітів. Тож більша частина досліджень цеолітів зосереджена на вивченні іонообмінних та сорбційних властивостей цих матеріалів для очищення природних та стічних вод. Тим не менш, досить перспективними є дослідження каталітичних властивостей даних мінералів, які можна ефективно застосовувати і при очищенні газових викидів. Враховуючи дешевизну, доступність, розповсюдженість в Україні та високі експлуатаційні характеристики, модифікований цеоліт-кліноптилоліт може успішно використовуватись в якості каталізатора доокиснення монооксиду вуглецю, при цьому забезпечуючи принципово безвідходну екологічно чисту технологію.

Природний кліноптилоліт є досить розповсюдженим мінералом, який зустрічається, в основному, у вигляді осадових порід вулканічного походження. Такі геологічні поклади викликають великий комерційний інтерес, тому що ці цеолітові туфи часто досить чисті і можуть бути видобуті за допомогою простих технологій. Завдяки своїм іонообмінним, адсорбційним та каталітичним властивостям кліноптилоліт може бути ефективно застосований у різних галузях промисловості, аграрництві, охороні навколишнього середовища. Його справедливо називають «мінералом XXI століття» [252].

Світовою практикою в даний час і прогнозовано в майбутньому відводиться важлива роль використанню природних цеолітів для захисту навколишнього

середовища від різних типів забруднень, пов'язаних з виробничою діяльністю людини, для якої цей мінерал стає надійним матеріалом у вирішенні складних екологічних проблем.

Перспективність використання цеоліту-кліноптилоліту у вітчизняних технологіях охорони навколишнього середовища обумовлена наявністю в Україні одного з найбільших в Європі родовищ цього мінералу з потужністю залягання у декілька десятків метрів, що знаходиться на північ від села Сокирниця Хустського району Закарпатської області. Особливостями даного родовища є наступні ознаки: вміст кліноптилоліту в покладах сягає в середньому 75 % і вище [253], відсутність необхідності його подальшого збагачення, висока стійкість до зношення матеріалу [254], на відміну від цеолітів Китаю та Японії (66,7 % та 5 % світового виробництва відповідно), де цеолітова частка варіюється в межах 15–80 % [255].

Сумарні прогнозні запаси цеолітових покладів Сокирницького родовища складають 125,6 млн т, із яких 39,5 млн т становлять цеоліти високої якості [256]. Завдяки потужним покладам та можливості добування відкритим способом, а також зручному транспортному розташуванню це родовище має великі перспективи для розробки. Наразі видобування цеолітової породи відбувається на ділянці Саригич. Цеоліти відповідають вимогам ТУ У 14.5-00292540.001-2001 «Щебінь та пісок з природного цеоліту Сокирницького родовища» з вмістом кліноптилоліту за еколого-експертною оцінкою в окремих зразках до 96 % [257]. За паспортом родовища цеоліт виготовляється із цеолітизованих туфів кліноптилолітового типу із загальною формулою  $(\text{Na},\text{K})_6[(\text{Al}_6\text{Si}_{30})\text{O}_{72}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  [258]. Порівняно з матеріалами-аналогами, вказані туфи вигідно відрізняються більшою термостабільністю, кислотостійкістю та підвищеним об'ємом сорбційного простору [259].

Відомо, що кліноптилоліт – один з найбільш поширених на Землі висококремнієвих цеолітів, вперше був описаний у 1890 році [260] і виділений в подальшому в окремий мінеральний вид [261]. Системні дослідження дозволили встановити рентгенівську ідентичність його кристалічного каркасу з каркасом гейландиту. Кліноптилоліт і гейландит є ізоструктурними мінералами моноклінної симетрії  $C/2m$ . У кристалах кліноптилоліту (гейландиту) алюмокремнекисневі

тетраедри групуються в 4- та 5-членні вторинні структурні елементи, які, в свою чергу, утворюють систему великих каналів (рис. 1.8) [262].

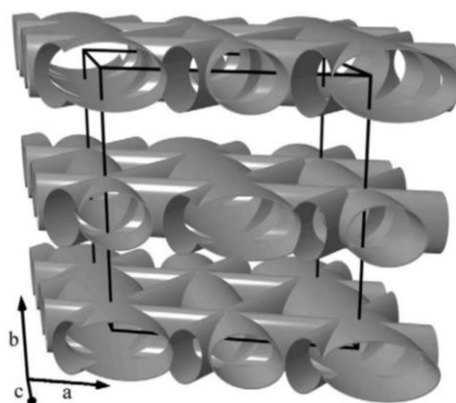


Рисунок 1.8 – Модель двовимірної системи каналів кліноптилоліту [262]

Ізоморфне заміщення в кремнійкисневих тетраедрах чотирьохзарядного  $\text{Si}^{4+}$  на трьохзарядний  $\text{Al}^{3+}$  викликає появу в каналах надлишкового негативного заряду, який компенсується рухливими і здатними до еквівалентного обміну катіонами лужних та лужноземельних металів. Довгий час теорія тотожності структур обох цеолітів не знаходила всезагальної підтримки, бо суперечила значним відмінностям сорбційних, іонообмінних та термохімічних властивостей цих мінералів [263]. Але величезна кількість прецизійних досліджень кристалічних структур кліноптилоліту і гейландиту [260, 262, 264] довела, що ці мінерали мають однакову топологію каркасу і дещо відрізняються за хімічним складом, а саме у кліноптилоліту мольне співвідношення  $\text{Si}/\text{Al} \geq 4$  (~82 % тетраедрів, містять атоми Si), тоді як для гейландиту кремній-алюмінієвий модуль  $\text{Si}/\text{Al} < 4$  (~76 % Si-вмісних тетраедрів). Також природній іонообмінний комплекс кліноптилоліту включає в різних пропорціях як катіони лужних, так і лужноземельних металів, в той час як гейландит є переважно кальцієвим цеолітом. Завдяки підвищеному співвідношенню  $\text{Si}/\text{Al}$  кристалічний каркас кліноптилоліту є більш термостійким (на повітрі до температури 700 °C), а також стійкіший до дії агресивних речовин та іонізуючих випромінювань [265].

Внутрішньокристалічний простір гейландиту/кліноптилоліту характеризується наявністю двовимірної системи відкритих каналів, утворених 8- та

10-членними тетраедричними кільцями, розташованими в трьох напрямках: 10-членний канал А та 8-членний канал В, які розташовані в площині  $ac$  (рис. 1.8) та орієнтовані паралельно вісі  $c$ , мають розміри апертури  $0,705 \times 0,425$  нм та  $0,46 \times 0,395$  нм відповідно. Два 8-членні канали С розташовані також в площині  $ac$ , але один проходить вздовж вісі  $a$ , другий під кутом  $50^\circ$  до цієї вісі та мають відповідні ефективні перетини  $0,54 \times 0,39$  нм і  $0,52 \times 0,39$  нм [266, 267, 268]. У каналах кліноптилоліту визначено більше п'яти потенційних місць локалізації некаркасних катіонів, зайнятість яких залежить від типу катіону, одночасного співвідношення кількості різних видів катіонів в обмінному комплексі та природи походження самого цеоліту.

Молекули води є невід'ємною частиною структури цеолітів кліноптилоліт-гейландитового ряду. Вони координуються в каналах мінералу як з обмінними катіонами, так і атомами кисню цеолітного каркасу і також виконують роль своєрідних стабілізаторів форми 10- та 8-членних кілець.

Кліноптилоліт як типовий представник цеолітів проявляє молекулярно-ситову дію до різних газоподібних і рідких речовин [265]. Цей мінерал відзначається високими значеннями швидкості поглинання сторонніх речовин та адсорбційної здатності і поступається корисними характеристиками у відповідному класі сорбентів лише синтетичним цеолітам. Основна частина адсорбційної ємності кліноптилоліту припадає на внутрішньокристалічний об'єм, і лише невеликий відсоток на зовнішню поверхню кристалів цеоліту [269]. Ізотерми адсорбції на цеолітах не мають гістерезису, характерного для аморфних мікропористих адсорбентів. Так що в силу оберненості процесів криві адсорбції та десорбції співпадають між собою [269–271].

На відміну від гейландиту, кліноптилоліт у природі майже завжди утворюється у вигляді дрібних мікронних кристалів, що знаходяться в тонкому щільному зростанні зі сторонніми мінералами породи. Через це, навіть у лабораторних умовах, використовуючи сучасні методи розділення, майже неможливо отримати зразок з вмістом кліноптилоліту 100 %. На практиці мономінеральними вважаються зразки, що містять 95–98 % кліноптилоліту, які можуть виступати як еталонні. Однак для вирішення більшості задач, у тому числі пов'язаних з дослідженнями каталітичних

властивостей, якщо домішкові компоненти породи негативно не впливають на цільовий процес, то можна використовувати кліноптилолітові туфи і зі значно меншим вмістом цеоліту. За результатами визначення співвідношення Si/Al для цілої низки зразків цеоліту Сокирницького родовища середній модуль Si/Al знаходиться в межах 3,85–4,13, що відносить їх до проміжних гейландитів [258], або низькокремнієвих кліноптилолітів.

Маючи структуру, заповнену каналами, з великою кількістю вхідних отворів на поверхні, кліноптилоліт ефективно використовується для поглинання катіонів, що можуть пройти через молекулярне вікно (3,5–4,8 Å), та заміщення обмінних катіонів самого мінералу. Завдяки цій властивості кліноптилоліти мають широку сферу використання в промисловості та аграрному секторі. Вони застосовуються в нафтохімії для осушення та доочищення газів, в будівництві, для очищення природних і технічних вод, для вилучення радіонуклідів, для поліпшення якості ґрунтів та в якості кормової добавки.

Сорбція катіонів на цеолітах відбувається переважно за іонообмінним механізмом, також мають незначне місце механізми гідроксо- та комплексоутворення. Іонообмінна ємність кліноптилолітів є одним з основних параметрів, що характеризують їх обмінні властивості. В загальному випадку слід розрізняти: а) максимальну обмінну ємність, що відповідає повному заміщенню одного іона на інший в усіх кристалохімічних позиціях, значення якої може бути визначено або по вмісту алюмінію в тетраедричній решітці або по загальному вмісту обмінних катіонів; б) обмінну ємність по катіону, що реалізується у визначених фізико-хімічних умовах і відповідає частковому заміщенню одного іону на інший.

Значення обмінної ємності визначають або експериментально, або приблизно оцінюють за хімічним складом кліноптилоліту [272, 273]. Проте експериментально отримані значення максимальної обмінної ємності висококремнієвих природних цеолітів є меншими в порівнянні з теоретичними значеннями, розрахованими за вмістом тетраедричного алюмінію в їх структурі. Це може бути обумовлено завищеними величинами вмісту цеоліту в породах, присутністю вулканічного скла,

знаходженням у каналах іонів у вигляді солей, міцному зв'язку катіонів з каркасом цеоліту або в недоступному для витиснювачів обмінному стані.

Найбільш важливою рисою кліноптилолітів є чітко виражена селективність до катіонів одно- та двозарядних металів великого розміру, що обумовлено співвідношенням розмірів іонів, розмірів порожнин у структурі цеолітів і щільністю негативного поверхневого заряду. У кліноптилоліті частка вільного внутрішньокристалічного об'єму складає приблизно 0,34 від загального. Крім того, селективність залежить і від гідратаційної здатності катіону, його заряду і будови зовнішньої електронної оболонки. Тому зміни селективності цих мінералів не завжди узгоджуються з порядком змін розмірів іонів. Великий вплив на властивості цеолітів здійснюють також умови їх утворення в природі [274].

У результаті досліджень [275] з вивчення сорбційної здатності Na-форм двох різних зразків природного кліноптилоліту по відношенню до  $K^+$  та  $Pb^{2+}$  було відмічено різну селективність для цих зразків, хоча різниця в співвідношенні  $SiO_2/Al_2O_3$  та обмінна ємність відрізнялись незначною мірою.

Автори [275] припустили, що за відмінності в селективності відповідають деякі конкретні структурні особливості будови кліноптилолітів. Один зі зразків був утворений у природі з підвищеним вмістом кальцію, а інший – з переважним вмістом натрію в обмінному комплексі мінералу. Багатий на  $Ca^{2+}$  кліноптилоліт утворюється з більш ефективним розподілом заряду між Si та Al на стінках каналів порівняно з кліноптилолітом з підвищеним вмістом  $Na^+$  з подібним співвідношенням Si/Al. Таким чином, навіть після переводу в Na-форму обидва зразки кліноптилоліту мають структурну «пам'ять» до катіонів, у присутності яких вони кристалізувались у природі. Тобто початково багатий на  $Ca^{2+}$  зразок має більшу селективність по відношенню до двозарядного  $Pb^{2+}$  у порівнянні зі зразком, початково багатим на однозарядні іони натрію, який є більш селективним по відношенню до  $K^+$ . Також відмінності в іонообмінних властивостях кліноптилолітів залежать від їх вихідного катіонного складу та доступності обмінних центрів [276].

Висококремнієві цеоліти характеризуються різними типами іонообмінних ізотерм у залежності від типу іонів, що приймають участь в обміні. При обміні  $Na^+$  на

великорозмірні однозарядні катіони вони проявляють до них високу селективність в усьому інтервалі змін їх концентрації у розчині і цеоліті. В той час, як при обміні  $\text{Na}^+$  на двозарядні 3d-катіони селективність змінюється на зворотну при досягненні відповідної концентрації двовалентного катіону в твердій фазі.

Найчастіше ряд селективності для кліноптилоліту, побудований на основі порівняння параметрів обміну, має наступний вигляд:  $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Pb}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$  [263].

До високогідратованих іонів з малим радіусом, таких як, наприклад,  $\text{Mg}^{2+}$  кліноптилоліт є обмежено селективним [277]. Отже, необхідно відмітити, що іонообмінні процеси на кліноптилолітах будуть мати значну ефективність при сорбції двовалентних катіонів з великими розмірами, що має особливе значення для проведення процесів очищення природних та промислових стічних вод з використанням цеолітів. Тим більше, якщо враховувати, що цеоліти є безпечними природними мінералами, можливість використання даного матеріалу для водопідготовки та водоочищення в Україні є перспективним, дешевим та ефективним методом.

При вивченні можливості використання цеоліту Сокирницького родовища для очищення природних і стічних вод комунальних підприємств від іонів міді та марганцю авторами в роботі [278] показано, що в області малих концентрацій (0,05–0,1 мг/дм<sup>3</sup>) протягом 2 діб цеоліт повністю адсорбує дані іони незалежно від фракційного розміру сорбенту. Проте зі збільшенням концентрації іонів у розчині ефективність поглинання знижується. Також в роботі відмічено, що поглинання цеолітом іонів міді є значно вищим в однакових умовах порівняно з іонами марганцю. Згідно роботи [279], катіони  $\text{Cu}^{2+}$ , на відміну від багатьох інших 3d-металів, утворюють плоскі квадратні викривлені аквакомплекси, в той час як іони  $\text{Mn}^{2+}$  з молекулами води утворюють шаруваті об'ємні координаційні поліедри (рис. 1.9).

При проведенні досліджень сорбційних властивостей Сокирницького кліноптилоліту щодо вилучення іонів важких металів іншими авторами [280] визначено, що в результаті іонного обміну між твердою і водною фазами спостері-



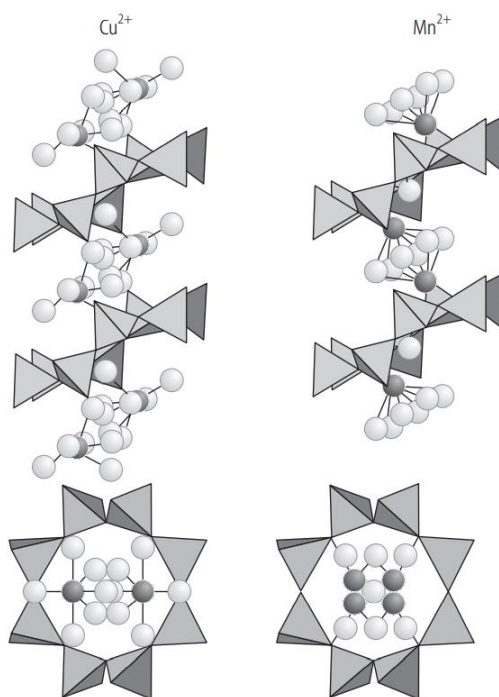


Рисунок 1.9 – Розташування некаркасних катіонів  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Mn}^{2+}$  в каналі В [279]

гається підвищення в природній воді концентрації іонів кальцію з 2,73 до 3,52 ммоль/дм<sup>3</sup> та зменшення вмісту іонів амонію та важких металів, зокрема заліза, марганцю та міді щонайменше вдвічі. Визначено, що при очищенні природних вод ємність кліноптилоліту по іонах  $\text{Mn}^{2+}$ , що характерна для підземних горизонтів водопостачання, складає не менше 34 мг/г при початкових концентраціях 0–4 мг/дм<sup>3</sup> [281]. Перспективність застосування природних цеолітів Сокирницького родовища для очищення стічних вод шкіряного виробництва від іонів хрому (III) відмічена в роботі [282]. Зокрема, визначено, що обмінна ємність кліноптилоліту за іонами хрому (III) складає 48,4 мг/г.

Для підвищення ефективності вилучення та розширення ряду іонів металів, що поглинаються, застосовують модифікацію даних матеріалів різноманітними способами. Цеоліт, модифікований HDTMA, має високу сорбційну здатність до катіонів  $\text{U}^{6+}$  [283], а цеоліт з поверхнею, модифікованою  $\text{MnO}_2$ , досить успішно застосовується для видалення іонів  $\text{Mn}^{2+}$  з поверхневих та підземних вод [284, 285].

Відомо, що кліноптилоліт та його сполуки з  $\text{MnO}_2$  та іншими оксидами, крім сорбційних властивостей, є ефективними каталізаторами окиснення багатьох речовин як в газовій, так і в рідкій фазі [286–288]. В роботі [287] для дослідження

використовували цеоліт Сокирницького родовища, який переводили в Na-форму з допомогою розчину NaCl. Модифікацію кліноптилоліту проводили розчином  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ , а потім матеріал обробляли 0,5 %-м розчином перманганату кальцію. На поверхні зерен кліноптилоліту присутні обмінні центри двох видів, що виникли в результаті нестехіометричного заміщення в структурі та утворилися в результаті подрібнення мінералів на розірваних зв'язках  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$  [288]. Ділянками утворення хемосорбованного  $\text{MnO}_2$  на поверхні цеоліту є іони  $\text{Mn}^{2+}$ , які нейтралізують центри  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$  з утворенням  $\equiv\text{Si}-\text{O}^--\text{Mn}^{2+}-\text{O}_2$  Mn. Отриманий модифікований цеоліт досить ефективно очищує воду від іонів  $\text{Mn}^{2+}$ , які в результаті окиснення радикалами кисню переводять розчинну форму  $\text{Mn}^{2+}$  у нерозчинні оксиди  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  та  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

Загалом каталітична активність цеолітів пояснюється тим, що при заміщенні кремнію алюмінієм у вузлах кристалічної решітки порушується зарядовий баланс. Катіони металів або протони компенсують надлишковий негативний заряд каркаса. У першому випадку утворюються кислотні центри Льюїса, у другому – Бренстеда ( $\text{Si}-\text{OH}-\text{Al}$ ). Тому в більшості випадків для застосування цеолітів в каталітичних процесах необхідна їх активація. Існує два стандартних шляхи активації. Досить добре вивчений процес активації на кліноптилоліт- $\text{NH}_4$  з наступним виділенням  $\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{NH}_3$  при термообробці вище 843 К, що приводить до утворення безводного кліноптилоліту-Н з центрами Бренстеда [289].

При наступному зневодненні за більш високої температури кількість центрів Бренстеда (кислих гідроксильних груп) зменшується и утворюються ділянки Льюїса. Термічна обробка кліноптилоліту вище температури 673 К також приводить до часткового деалюмініування каркасу і переходу іонів  $\text{Al}^{3+}$  до некаркасного простору [290, 291].

Другий механізм оснований на кислотній обробці природного цеоліту [292]. Вважається, що при обробці кислотою обмінні катіони заміщуються на іони  $\text{H}_3\text{O}^+$ , сам каркас втрачає іони  $\text{Al}^{3+}$ . Спектри ядерно-магнітного резонансу  $^{27}\text{Al}$  та  $^{29}\text{Si}$  в кліноптилоліті-Na, обробленого 2М розчином HCl, показали, що концентрація іонів алюмінію в тетраедричних фрагментах  $\text{SiO}_4$  та  $\text{AlO}_4$  зменшується майже на 30 %. Крім того, автори [293] обробляли природні цеоліти розчином HCl з концентрацією від

0,001 до 2М протягом 48 годин та з'ясували, що відбувається часткова аморфізація поверхні і зменшення концентрації іонів алюмінію вглиб об'єму мінералу. При цьому властивості поверхні наближаються до властивостей силікагелю.

У крайніх випадках можуть вимиватися всі позакаркасні катіони, і для збереження балансу мають місце два схематичних механізми обміну [252]:



Виходячи з цих даних, можна зробити висновок, що структурний стан природних цеолітів після обробки кислотою визначити надзвичайно складно. На утворення структури діє велика кількість факторів, а саме кислотність розчину, час, температура, розмір фракції цеолітів, природна структура мінералів, їх склад. Зміна будь-якого з цих параметрів може викликати структурні зміни і, як наслідок, зміни в каталітичних і сорбційних властивостях мінералу.

В Україні при ліквідації наслідків аварії на Чорнобильській АЕС природні цеоліти Сокирницького родовища широко використовувались без активації для вилучення ізотопів  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  із забруднених вод. Найбільше цеоліти використовували для будівництва захисних споруд та протекторів ґрунтів на забруднених територіях. Композицію з кліноптилолітом та фосфогіпсовим в'язучим використовували для дезактивації та захисту від вітрової ерозії шляхом нанесення на поверхню ґрунту у вигляді водної суспензії. Контакт із забрудненим ґрунтом протягом 18 діб зменшував активність ґрунту на 2 порядки [294].

У зв'язку зі спорудженням по периметру Чорнобильської АЕС водонепроникної «стінки в ґрунті» кліноптилолітові фільтри з висотою фільтруючого шару 2 м використовувались для очищення дренажних вод перед їх скидом у річку Прип'ять. При активності  $10^{-7}$ – $10^{-5}$  Кі/дм<sup>3</sup> ступінь очищення води складав 70–80 %, фільтрування забезпечувало видалення з води  $^{137}\text{Cs}$  на 95 %,  $^{90}\text{Sr}$  – 80 %, радіонуклідів важких елементів – 50–60 %,  $^{103}\text{Ru}$  – 15–20 %. Відпрацьований сорбент як

радіоактивний відхід з активністю  $10^{-5}$  Кі/кг через рік використання відправляли на захоронення [295].

Можливість застосування природних цеолітів при очищенні газових викидів робить їх поглиначами таких агресивних газових домішок, як:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_x\text{O}_y$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NOCl}$ . Оскільки кліноптилоліти характеризуються достатньою кислотостійкістю і термостабільністю, що дозволяє вести процес очищення газів при підвищених температурах. При очищенні газів цеоліти як у процесі поглинання, так і в процесі регенерації не зазнають значних структурних змін та можуть бути багаторазово використані. Селективну адсорбцію агресивних газів пояснюють не тільки молекулярно-ситовим ефектом, а й специфічним характером взаємодії між адсорбентом і адсорбатом [296]. Таким чином, використання кліноптилоліту в установках з уловлювання агресивних газів є виправданим.

Як було відзначено вище, модифікований оксидами перехідних металів, зокрема,  $\text{MnO}_2$ , кліноптилоліт викликає значний інтерес з точки зору сорбційно-каталітичних процесів у водному середовищі [163, 288]. Зокрема, акцентується увага на модифікації кліноптилоліту Сокирницького родовища оксидом марганцю (IV) шляхом фіксації двовалентного іона марганцю в матриці кліноптилоліту та подальшого його окиснення перманганат-іоном. У інших працях [5, 230] показана можливість застосування  $\text{MnO}_2$  в якості каталізатора для окиснення CO.

Враховуючи значні сорбційні властивості по відношенню до важких металів [252, 278–282] та радіонуклідів [283, 294, 295], після довготривалого використання модифікованого, наприклад,  $\text{MnO}_2$  цеоліту одним із шляхів його утилізації може бути його застосування для розробки проникних геохімічних бар'єрів з метою захисту підземних та поверхневих вод від техногенного забруднення важкими та радіоактивними металами [297]. Можна також розглядати можливість застосування відпрацьованого каталізатора не тільки як складника композиційного матеріалу в стаціонарних сорбційних процесах, а й в сучасних природоохоронних технологіях очищення підземних вод і ґрунтів, що базуються на безпосередньому закачуванні активної речовини у вигляді водних дисперсій у забруднені шари ґрунту через нагнітальні свердловини [298].

З кожним роком вимоги, які висуваються будівництвом до експлуатаційних і технічних властивостей матеріалів, стають вище. Тому для поліпшення властивостей матеріалів, таких як: міцність, менша енерго- та матеріаломісткість, надійність і довговічність у технологіях виробництва стали застосовувати мінеральні добавки. Як відзначено в роботі [299], тверду фазу кліноптилоліту без перешкод можна застосовувати як складову твердого покриття доріг та в технічному будівництві. Крім того, при додаванні 14,5 % цеолітової породи як породоутворюючого мінералу з високими сорбційними характеристиками в цемент відбувається значне підвищення міцності дрібнозернистих бетонів для виробництва стінових виробів за рахунок зміни співвідношення між продуктами гідратації композиційного в'язучого [300–302]. При цьому зменшується кількість гідроксиду кальцію і збільшується кількість низькоосновних гідросилікатів кальцію розміром менше 0,005 мм за рахунок поступового звільнення води зі структури кліноптилоліту і порового простору та надходження рідкої фази для процесів гідратації на пізніх стадіях твердіння і зв'язування її у гідросилікати кальцію [301].

За дослідженнями [303], введення 10 % добавок цеолітвміщуючих порід з вмістом  $16 \pm 3$  % кліноптилоліту і цеолітвміщуючих відходів промисловості дозволяє підвищити міцність каменю шлаколузних в'язучих з содовим прискорювачем тверднення на 27–87 % в залежності від виду шлаку і умов тверднення. Молоту природну та техногенну цеолітову сировину в складі композиційних шлако-лузних в'язучих пропонують використовувати для захисту від радіоактивного випромінювання та іммобілізації рідких радіоактивних відходів середньої питомої активності. Додавання цеолітових домішок у кількості 10 % підвищує водостійкість та міцність в'язучих до 20 %, у кількості 20 % забезпечує отримання в'язучих з міцністю каменю, причому міцність в'язучих на стиск досягає 140 МПа [304].

Використання, так званих, «геополімерів», що отримують лужною активацією цеолітової сировини природного і техногенного походження, можливе при ремонтах злітно-посадкових смуг, тротуарів, високошвидкісних доріг внаслідок забезпечення швидкого твердіння протягом 4-6 годин при досягненні міцності на стиск 20 МПа, необхідної для посадки Боїнга або Ейрбаса [305].

При дослідженні властивостей цементно-цеолітових, зольно-цеолітових і цементно-зольно-цеолітових композицій для використання їх у будівельних розчинах, важких і легких бетонах, газобетонах неавтоклавного твердіння, а також розкривних цеолітових порід у виробництві керамічних виробів цеоліт подрібнювали до тонкості помелу 8 мкм у кількості 15–20 %. В результаті досліджень встановлено, що введення добавок цеоліту 10–15 % дозволяє скоротити витрату цементу і використання в'язучого до оптимального співвідношення в будівельних розчинах і важких бетонах класу В10...В15 [306, 307]. Також представлено зразки з неавтоклавного газобетону марок Д500...Д700, в яких кремнеземний компонент був повністю замінений подрібненим цеолитовим туфом, а в якості в'язучого використані цементно-зольні та цементно-зольно-цеолітові композиції.

Основні будівельно-технічні властивості бетонів із заміною до 20 % портландцементу тонкомолотим цеолітовий туфом не погіршуються порівняно з властивостями бездобавочних бетонів [308]. У разі застосування комплексної вапняково-цеолітової композиції властивості бетонів значно поліпшуються, при цьому можна використовувати і низькоякісне вапно.

Як визначено [309], при додаванні цеолітів при виробництві газобетонів скорочується на 1,5 годин термін захоплення та збільшується питома поверхня газобетону на 800–1900 м<sup>2</sup>/т. Причому при введенні в бетон цеоліту, що містить важкі метали, у кількості 17 % від маси цементу досягається максимальне зростання міцності [310–312]. При подальшому підвищенні кількості цеоліту відбувається деякий спад міцності, що пояснюється поліструктурною теорією композиційних будівельних матеріалів. Крім того, доведена можливість застосування попередньо прокаленого цеоліту кліноптилолітового типу при виробництві газобетону, що значно розширює діапазон можливостей утилізації відпрацьованих матеріалів на основі цеоліту [313].

Відомо, що цеоліти кліноптилолітового типу як сорбенти важких металів та нафтопродуктів мають у середньому 6 циклів регенерації [314], тому використання відпрацьованих цеолітів у кількості 10–15 % в якості добавки в асфальтове покриття доріг також є ефективним рішенням проблеми їх утилізації. Цікаво, що в даному

випадку разом з ціанобактеріями цеоліти пригнічують формування ендоспори, що виникає всередині клітини і руйнує зв'язки асфальту, тим самим подовжує термін використання дорожнього покриття [315].

Таким чином, з вищевикладеного витікає, що кліноптилоліт є багатофункціональним матеріалом і може бути застосований в замкнутому циклі в різноманітних природоохоронних технологіях. Враховуючи дешевизну, доступність, розповсюдженість в Україні, високі експлуатаційні характеристики та багатофункціональність, модифікований цеоліт може успішно використовуватись в якості носія активної фази каталізатора окиснення монооксиду вуглецю. Багатофункціональність забезпечується не тільки можливістю отримання каталізатора без попередньої обробки цеоліту, використовуючи, наприклад, також відпрацьовані сорбенти очищення марганцевмісних природних вод, які притаманні Україні, але і безпечністю у разі захоронення або зберігання на звалищах, так як компоненти каталізатора не є токсичними та мають природне походження. Альтернативним шляхом може стати утилізація відпрацьованого каталізатора без регенерації в технологіях отримання інших продуктів із застосуванням в новітніх природоохоронних заходах.

## **Висновки до Розділу 1**

1. Показано, що в цілях підвищення екологічної безпеки електродного виробництва, а також впровадження в виробничий процес концепції чистого виробництва, необхідно розробляти заходи по зниженню викидів монооксиду вуглецю та смолистих речовин димових газів, що утворюються, головним чином, у печах випалювання та графітування електродів. Створення енергозберігаючої конструкції обертових печей також дозволить знижувати емісію шкідливих компонентів димових газів, враховуючи зниження споживання газоподібного енергоносія та використання відходів виробництва.

2. У результаті проведення детального патентного пошуку показано, що розробка способу виготовлення електроконтактних з'єднань та їх фіксації між електродними заготовками для забезпечення високої рівномірності

теплоелектричних полів у колонах керна, а також способу формування колон керна, які складаються з електродних заготовок та електроконтактних з'єднань між ними, за межами печей Кастнера дають змогу істотно скоротити термін простоїв печей між кампаніями. Це дозволить розробити інтенсифіковані енергоефективні регламенти введення електричної потужності в піч Кастнера, які забезпечать мінімізацію питомих витрат енергії процесу графітування, що в цілому позначиться на підвищенні екологічної безпеки переділу графітування шляхом зменшення негативного впливу на довкілля.

3. Для зменшення витрати природного газу в технології виробництва вуглецевого наповнювача пропонується застосовувати синтез-газ. Для генерації синтез-газу передбачається використовувати модернізоване діюче обладнання барабана-охолоджувача печі, пилову фракцію термообробленого матеріалу, що уловлюється циклонами димососа, а також теплоту матеріалу та димових газів. При цьому модернізація барабана-охолоджувача полягає в організації системи подачі вуглецевої пилової фракції разом з водяною парою та розведеного гарячими димовими газами повітря, що надходить у процес газифікації частинок матеріалу. Крім того, внаслідок обертання матеріалу в барабані-охолоджувачі утворюється дрібна фракція термообробленого матеріалу, яка також бере участь у процесі газифікації. Таким чином, невирішеним залишилось питання доцільності застосування діючого обладнання обертючих печей з термооброблення вуглецевих матеріалів для одержання синтез-газу з використанням відходів виробництва у вигляді пилової фракції термообробленого нафтового коксу або антрациту.

4. Визначено, що ПрАТ «Український графіт» як відомий виробник графітованих електродів для електросталеплавильних та інших видів електричних печей, товарних вуглецевих мас для електродів входить до переліку екологічно небезпечних об'єктів м. Запоріжжя. Обґрунтовано, що при врахуванні важливості і масштабів виробництва, такий об'єкт як ПрАТ «Український графіт» можна віднести до критичної інфраструктури. Таким чином, існує необхідність в аналізі характеру змін надзвичайних ситуацій техногенного і природного характеру в умовах України, адаптації міжнародного досвіду щодо національної оцінки ризику для критичної



інфраструктури, можливості його імплементації та практичного застосування в державі, оцінці ризику економічних збитків внаслідок надзвичайних ситуацій різного походження, акцентуючи увагу на НС унаслідок наявності у навколишньому середовищі шкідливих забруднюючих речовин понад ГДК у викидах підприємств електродного виробництва в Запорізькій області.

5. У результаті проведення порівняльного аналізу існуючих каталітичних систем знешкодження монооксиду вуглецю та смолистих речовин можна підсумувати, що в разі очищення димових газів промислових підприємств найперспективнішим природоохороним заходом можна вважати використання в якості каталізаторів феритів різного походження. Перевагами феритів порівняно з іншими каталізаторами є низька чутливість до каталітичних отрут, відсутність проблем з їх експлуатацією та утилізацією, нетоксичність і обмеженість біодеградабельності.

6. Враховуючи дешевизну, доступність, розповсюдженість в Україні, високі експлуатаційні характеристики та багатофункціональність, модифікований цеоліт може успішно використовуватись в якості носія активної фази каталізатора окиснення монооксиду вуглецю. Перспективність його застосування посилюється не тільки можливістю отримання каталізатора без попередньої обробки цеоліту, але і безпечністю в разі захоронення або зберігання на звалищах, так як компоненти каталізатора не є токсичними та мають природне походження. Альтернативним шляхом може стати утилізація відпрацьованого каталізатора без регенерації в технологіях отримання інших продуктів із застосуванням у новітніх природоохоронних заходах.

## РОЗДІЛ 2

### ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 2.1 Характеристика об'єктів дослідження

В якості об'єктів дослідження використовували виробничі матеріали, надані ПрАТ «Український графіт», а саме:

- термоантрацитну пересипку крупністю 2,8–6 мм,
- пек гранульований марки Б1,
- шихту для виробництва електродів, що складається з компонентів, представлених в табл. 2.1,
- пресовану електродну масу, що включає 75 % шихти та 25 % пеку тонкого помолу.

Таблиця 2.1 – Характеристика твердих вуглецевих компонентів шихти для виробництва електродів

Матеріал	Термоантрацит			Графітована стружка	
Гранулометрія, мм	6–28	28–1	Тонкий помел	6–1	1–0
Вміст у шихті, %	23	17	30	12	18

Як об'єкт дослідження також використовувалась партія цеолітової породи Сокирницького родовища Закарпатської області виробництва ТОВ «Закарпатський цеолітовий завод» розміром 3-5-8 мм типу А з виходом цільової фракції 85 % згідно технічних умов ТУ У 14.5-00292540.001-2001 «Щебінь та пісок з природного цеоліту. Сокирницьке родовище». За даними підприємства досліджувана партія цеоліту виготовляється із цеолітизованих туфів кліноптилолітового типу з вмістом кліноптилоліту в породі близько 83 % з можливою присутністю домішок монтморилоніту, польового шпату, кварцу, опалу, вулканічного скла. Хімічний склад цеолітової породи (мас. %):  $\text{SiO}_2$  – 71,5;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 13,1;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0,9;  $\text{TiO}_2$  – 0,5;  $\text{CaO}$  – 3,44;  $\text{MgO}$  – 0,68;  $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$  – 3,03;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0,014;  $\text{Cu}$  – 0,02;  $\text{F}$  – 0,025;  $\text{Pb}$  – 0,002;  $\text{As}$  –

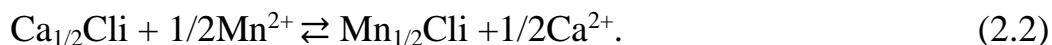
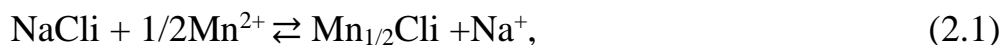
0,0015. Щільність складає 2,37 кг/м<sup>3</sup>, ємність катіонного обміну – 1,5 мг-екв/г, термічна стійкість – до 700 °С, механічна міцність на стискання – до 150 кг/см<sup>2</sup>, механічна міцність на стирання – не більше 4 %, механічна міцність на подрібнення – не більше 0,5 %, сумарна питома активність природних радіонуклідів – 144,5 Бк/кг.

## 2.2 Отримання модифікованого цеоліту

Для отримання модифікованого цеоліту його просушені наважки масою 150 г приводили в контакт у статичному режимі з робочими модельними розчинами солей  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{6+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  об'ємом 150 см<sup>3</sup> за приведеними методиками. Загальний огляд механізму осадження оксидно-металевих осадів у каналах кліноптилоліту на прикладі осадження діоксиду марганцю приведений в підрозділі 2.2.1.

### 2.2.1 Отримання оксидно-марганцевих та оксидно-мідно-марганцевих каталізаторів на основі цеоліту

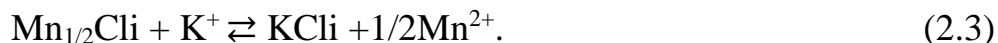
Отримання оксидно-марганцевого каталізатора на основі цеоліту відбувалося за наступною методикою [11, 16, 316, 317]. Спочатку наважку природного цеоліту на 1 год приводили в контакт з 0,475М розчином  $\text{MnCl}_2$ . На цьому етапі модифікування частина катіонів  $\text{Mn}^{2+}$  проникає у канали кліноптилоліту (Cli) і заміщує обмінні катіони цеоліту (переважно  $\text{Na}^+$  і  $\text{Ca}^{2+}$ ) за реакціями:



Інша частина  $\text{Mn}^{2+}$  у вигляді хлоридного водного розчину просто заповнює макро- та мезопори міжкристалічного простору мінералу і також побічно заміщує зовнішньоповерхневі обмінні катіони за вказаними вище реакціями (2.1), (2.2).

Потім розчин  $\text{MnCl}_2$  декантовували і цеоліт протягом 24 годин обробляли 0,316М розчином  $\text{KMnO}_4$ . При цьому в одержаній реакційній системі відбуваються

складні хімічні перетворення. Катіони  $K^+$ , до яких селективний кліноптилоліт, з перманганатного розчину переходять у канали цеоліту, одночасно витісняючи іони  $Mn^{2+}$  у водну фазу за іонообмінною реакцією:

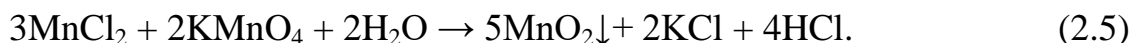


На межі гирл цеолітних каналів і водного розчину відбувається реакція окиснення витісненого двохзарядного іону марганцю перманганат-аніоном до утворення нерозчинного діоксиду марганцю, що спрощено можна представити:



Тут слід зазначити, що процес іонного обміну всіх катіонів марганцю на калій у каналах кліноптилоліту відбувається не миттєво, і відповідно доставка  $Mn^{2+}$  у зону окиснення дуже розтягнута в часі. Це, з одного боку, сприяє формуванню міцного кристалічного осаду  $MnO_2$ . З іншого боку, нестача відновника створює умови для утворення нестехіометричних марганецьоксидних сполук, що мають підвищену хемосорбційну здатність взаємодіяти із зовнішньоповерхневими атомами цеоліту. Поява таких сполук особливо важлива для створення на зовнішній поверхні кліноптилоліту первинних високоадгезивних центрів росту кристалів  $MnO_2$ .

У макро- та мезопорах відновлення двозарядного катіону марганцю відбувається як і в звичайних водних розчинах за реакцією:

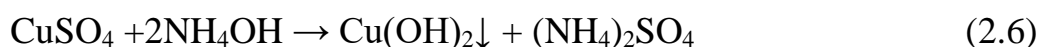


При цьому  $MnO_2$  в залежності від габітусу утворених ним агломерацій і форми пор цеоліту може або міцно утримуватися у міжкристалічному просторі цеоліту, або залишати його при незначних механічних впливах.

Після модифікування зразок цеоліту відмивався від слабозакріплених на поверхні продуктів модифікації дистильованою водою та витримувався в нормальних

умовах до повітряносухого стану.

Для отримання оксидно-мідно-марганцевого каталізатора (30 % CuO + 70 % MnO<sub>2</sub>) на основі цеоліту [11, 317] наважку цеоліту обробляли 0,333М розчином MnCl<sub>2</sub> протягом 1 год, після чого осаджували MnO<sub>2</sub> шляхом додавання 0,221М розчину KMnO<sub>4</sub> за реакцією (2.5) та витримували протягом 24 год. Після цього модифікований діоксидом марганцю цеоліт відділяли від водної фази декантацією, промивали та обробляли 0,094М розчином CuSO<sub>4</sub> протягом 1 год, після чого осаджували на цеоліті осад Cu(OH)<sub>2</sub> 25 % холодним розчином NH<sub>4</sub>OH за реакцією:

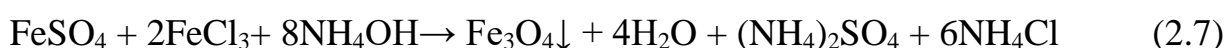


та витримували протягом 24 год. Після цього модифікований цеоліт відділяли від водної фази декантацією, промивали та сушили на повітрі до постійної маси.

Для отримання оксидно-мідно-марганцевого каталізатора (40 % CuO + 60 % MnO<sub>2</sub>) на основі цеоліту [11, 317] наважку цеоліту обробляли 0,285М розчином MnCl<sub>2</sub> протягом 1 год, після чого осаджували MnO<sub>2</sub> шляхом додавання 0,190М розчину KMnO<sub>4</sub> за реакцією (2.5) та витримували протягом 24 год. Після цього модифікований оксидом марганцю цеоліт відділяли від водної фази декантацією, промивали та обробляли 0,125М розчином CuSO<sub>4</sub> протягом 1 год, після чого осаджували на цеоліті осад Cu(OH)<sub>2</sub> 25 % розчином NH<sub>4</sub>OH за реакцією (2.6) та витримували протягом 24 год. Після цього модифікований цеоліт відділяли від водної фази декантацією, промивали та сушили на повітрі до постійної маси.

### 2.2.2 Отримання феритних каталізаторів на основі цеоліту

Для отримання магнетиту зі співвідношенням концентрацій  $K = [\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] = 1/2$  на основі цеоліту [2] наважку цеоліту обробляли сумішшю розчинів 0,119М FeSO<sub>4</sub> та 0,238М FeCl<sub>3</sub> протягом 1 год, після чого осаджували на цеоліті осад магнетиту Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 25 % розчином NH<sub>4</sub>OH за реакцією:



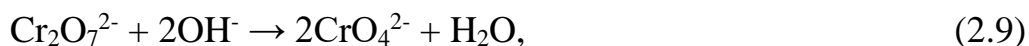
та витримували протягом 24 год. Після цього модифікований цеоліт відділяли від водної фази декантацією, промивали та сушили на повітрі до постійної маси.

Для отримання мідь-феритного каталізатора з співвідношенням концентрацій  $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 1/3,53$  на основі цеоліту [2, 318] наважку цеоліту обробляли сумішшю розчинів 0,069М  $\text{CuSO}_4$  та 0,278М  $\text{FeSO}_4$  протягом 1 год, після чого осаджували на цеоліті осад фериту міді  $\text{CuFe}(\text{FeO}_2)_3$  25 % холодним розчином  $\text{NH}_4\text{OH}$  за реакцією:



та витримували протягом 24 год. Після цього модифікований цеоліт відділяли від водної фази декантацією, промивали та сушили на повітрі до постійної маси.

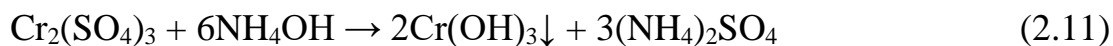
Для отримання хром-феритного каталізатора зі співвідношенням концентрацій  $[\text{Cr}^{6+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 1/15$  на основі цеоліту [2, 318] наважку цеоліту обробляли сумішшю розчинів 0,028М  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  та 0,332М  $\text{FeSO}_4$  протягом 1 год, після чого осаджували на цеоліті осад фериту хрому 25 % розчином  $\text{NH}_4\text{OH}$  за реакціями:



та витримували протягом 24 год. Після цього модифікований цеоліт відділяли від водної фази декантацією, промивали та сушили на повітрі до постійної маси.

### 2.2.3 Отримання оксидно-хромового каталізатора на основі цеоліту

Для отримання оксидно-хромового каталізатора на основі цеоліту [2, 318] наважку цеоліту обробляли 0,385М розчином  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  протягом 1 год, після чого осаджували на цеоліті осад  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  25 % розчином  $\text{NH}_4\text{OH}$  за реакцією:



та витримували протягом 24 год. Після цього модифікований цеоліт відділяли від водної фази декантацією, промивали та сушили на повітрі до постійної маси.

### 2.3 Отримання порошків каталізаторів

Для отримання порошку  $\text{MnO}_2$  готували по 1 дм<sup>3</sup> розчинів 0,475М  $\text{MnCl}_2$  та 0,316М  $\text{KMnO}_4$ , зливали їх та отримували суспензію частинок діоксиду марганцю згідно з реакцією (2.5). Суспензію відстоювали в маточному розчині протягом 1 години, відділяли тверді частинки  $\text{MnO}_2$  від рідкої фази декантацією, промивали, сушили на повітрі до постійної маси та розмелювали до утворення частинок розміром 20 мкм.

Для отримання порошку  $\text{CuO}$  готували 1 дм<sup>3</sup> розчину 1,000М  $\text{CuSO}_4$  та осаджували осад 25 % холодним розчином  $\text{NH}_4\text{OH}$ . В результаті отримували суспензію часток гідроксиду міді (II) згідно з реакцією (2.6). Суспензію відстоювали в маточному розчині протягом 1 години, осад  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  відділяли від рідкої фази декантацією, промивали, сушили на повітрі до постійної маси, витримували при температурі 70 °С протягом 5 годин для отримання  $\text{CuO}$  [319], який розмелювали до утворення частинок розміром 20 мкм.

Для отримання порошку  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  зі співвідношенням концентрацій іонів  $K=[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]=1/2=0,5$  готували по 1 дм<sup>3</sup> розчинів 1,000М  $\text{FeSO}_4$  та 2,000М  $\text{FeCl}_3$ , зливали їх та осаджували 25 % розчином  $\text{NH}_4\text{OH}$  (pH=9,5–10). У результаті отримували суспензію частинок магнетиту згідно з реакцією (2.7). За вказаною методикою отримували зразки магнетиту з співвідношенням концентрацій  $K=0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1,1; 1,3; 1,5; 1,7; 1,9; 2,1; 2,3$ . Суспензію відстоювали в маточному розчині протягом 1 години, відділяли тверді частинки магнетиту від рідкої фази декантацією, промивали до нейтральної реакції, сушили на повітрі до постійної маси. Для визначення ефективності застосування магнетиту як каталізатора в процесі окислення монооксиду вуглецю повітряносухий порошок розтирали у ступці до утворення частинок магнетиту розміром 10-100 мкм. Для отримання модифікованого газобетона порошок розмелювали для отримання частинок магнетиту розміром 20 мкм.

Для отримання  $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$  ( $[\text{Cr}^{6+}]/[\text{Fe}^{2+}]=1/15$ ) по 1 дм<sup>3</sup> розчинів 0,135М  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  та 1,600М  $\text{FeSO}_4$  зливали в одну ємність та осаджували 25 % розчином  $\text{NH}_4\text{OH}$  (pH=9,5-10) за реакціями (2.9), (2.10). Отриману суспензію відстоювали протягом 1 години, відділяли тверді частинки фериту хрому від рідкої фази декантацією, промивали до нейтральної реакції, сушили на повітрі до постійної маси та розмелювали до утворення частинок розміром 20 мкм.

## 2.4 Отримання модифікованого газобетону

Зразки каталізатора для окиснення монооксиду вуглецю із газових викидів отримували шляхом формування суміші для виробництва газобетону з додаванням порошків каталізаторів, отриманих по методиці, описаній в підрозділі 2.3, без змішування або при змішуванні в певних співвідношеннях:

1.  $\text{MnO}_2$ ;
2. 70 %  $\text{MnO}_2$ , 30 %  $\text{CuO}$ ;
3. 60 %  $\text{MnO}_2$ , 40 %  $\text{CuO}$ ;
4.  $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$ ;
5. 50 %  $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$ , 50 %  $\text{MnO}_2$ ;
6.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ;
7. 50 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 50 %  $\text{MnO}_2$ ;
8. 50 %  $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$ , 50 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ;
9. 25 %  $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$ , 25 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 50 %  $\text{MnO}_2$ .

Основні характеристики суміші приведені в табл. 2.2.

У процесі приготування суміші для виробництва газобетону використовували пісок крупністю 8 мкм, в який порційно додавали воду, цемент, вапно, гіпс, розмішували, додавали алюмінієву пасту та проводили фінішне змішування.

Для отримання зразків каталізатора до 1 дм<sup>3</sup> готової суміші для отримання газобетону додавали 100 г порошку каталізатора, компоненти ретельно перемішували та заливали суміш у форми розміром 100×100×100 мм. Далі форми витримували при температурі 50 °С протягом 5 годин, після чого форми переносили в автоклав і при



Таблиця 2.2 – Хімічний склад та характеристики типової суміші для виробництва газобетону

№	Параметр	Одиниці вимірювання	Значення
1	Щільність	кг/дм <sup>3</sup>	1,69
2	Вміст сухої речовини	кг/м <sup>3</sup>	460,0
3	Вміст в'язучих:	%	31,4
4	- в т.ч. цементу АШ 500	%	76,6
5	- в т.ч. негашеного вапна CaO	%	23,4
6	Вміст гіпсу CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	%	3,78
7	Вміст алюмінієвої пасти (вміст алюмінію в пасті 70 %)	%	0,14
8	Вміст піску	%	64,68

температурі 180 °С витримували протягом 10 годин. У результаті описаного процесу отримували зразки каталізатора для окиснення монооксиду вуглецю.

## 2.5 Нарощування частинок магнетиту

### 2.5.1 Нарощування шляхом додаткової обробки

Розмір синтезованих частинок магнетиту з співвідношенням концентрацій іонів  $K=[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]=0,5$  збільшували нарощуванням шарів шляхом змішування цих часток з аналогічною дозою початкового розчину іонів заліза та повторного осаджування суспензії лугом відповідно методики, описаної в підрозділі 2.3. Повторно проводили 4 цикли нарощування.

### 2.5.2 Нарощування шляхом заморожування-розморожування

Розмір синтезованих частинок магнетиту з співвідношенням концентрацій іонів  $K=[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]=0,5$ , отриманих згідно підрозділу 2.3 при температурі синтезу в діапазоні 30–35 °С, збільшували шляхом послідовного заморожування відмитої до

нейтрального рН суспензії магнетиту за температури (-6) °C та розморожування до повного стікання рідкої фази за температури 40 °C [13, 14, 320].

## **2.6 Методики проведення досліджень**

### **2.6.1 Дослідження зміни концентрації CO, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> та коефіцієнту надлишку повітря в димових газах печей випалювання**

Експериментальні дослідження по зміні концентрацій CO, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> та коефіцієнту надлишку повітря в димових газах в печі для випалювання № 9, 10 [1] проводились з використанням газоаналізатора VARIO PLUS industrial analyzer MRU air fair (Німеччина). Принцип дії даного газоаналізатора заснований на безперервному і селективному вимірі об'ємної частки O<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> електрохімічними сенсорами і об'ємної частки CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> – інфрачервоними сенсорами в безперервному потоці газу. Проби газу для аналізу відбирались за допомогою зонда і вбудованого в аналізатор мембранного насоса. Аналізований газ проходив по шлангу через збірник конденсату або термоелектричний охолоджувач проби Пельтьє і фільтр у вимірювальний сенсор.

Програмне забезпечення VPI\_65\_mastersof дозволяло на підставі вимірюваних значень складу і температури аналізованого газу розраховувати коефіцієнт надлишку повітря  $\alpha$ .

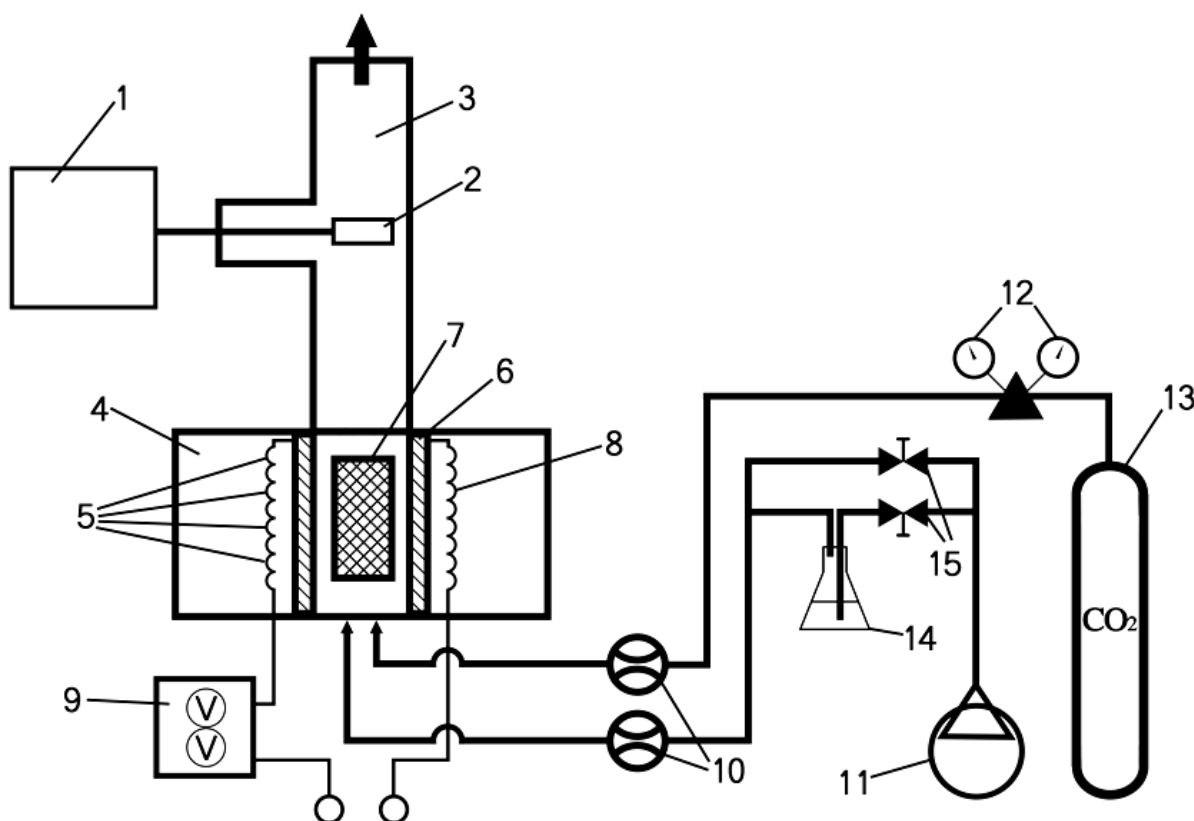
Діапазон вимірювань об'ємних часток газів в суміші складав: O<sub>2</sub> від 0 до 21,0 % з межею допустимої абсолютної похибки  $\pm 0,2$  %; CO – від 0 до 10 % з межею допустимої абсолютної похибки  $\pm 0,02$  %, відносної похибки  $\pm 5$  %; H<sub>2</sub> – від 0 до 2,0 % з межею допустимої абсолютної похибки  $\pm 0,03$  %, відносної похибки  $\pm 10$  %; CO<sub>2</sub> – від 0 до 100 % з межею допустимої абсолютної похибки  $\pm 0,03$  %, відносної похибки  $\pm 5$  %; CH<sub>4</sub> – від 0 до 4,0 % з межею допустимої абсолютної похибки  $\pm 0,02$  %, відносної похибки  $\pm 5$  %.

Межі вимірювання приладу VARIO PLUS industrial analyzer MRU air fair за концентраціями монооксиду вуглецю (CO), діоксиду вуглецю (CO<sub>2</sub>), кисню (O<sub>2</sub>), водню (H<sub>2</sub>), метану (CH<sub>4</sub>) відповідають існуючим значенням концентрацій зазначених речовин у димових газах.

### 2.6.2 Фізичне моделювання процесів випалювання вуглецевих матеріалів

Вивчення процесів утворення монооксиду вуглецю з використанням таких типів вуглецевого матеріалу як пересипка, пек та шихта для виробництва електродів у залежності від температурного режиму та вмісту кисню в суміші газів проводилось шляхом лабораторного моделювання нагрівання в багатокамерній печі випалювання. Обов'язковою умовою проведення моделювання процесу було дотримання теплового регламенту печі.

Для моделювання процесів газовиділення в печі випалювання була створена експериментальна установка, схема якої представлена на рис. 2.1. Створена установка включає термокамеру (4), що складається з керамічної трубки (6) з нагрівальним елементом (8), в якій за допомогою термопар (5) та термореле (9) підтримується за допомогою елемента (8) заданий рівень температур. Зразок висушеного та зваженого вуглецевого матеріалу (пересипка, пек, шихта) у стакані (7) із нержавіючої сталі розміщували у керамічній трубці (6) у термокамері. Пек додатково розміщували у керамічному тиглі. Через керамічну трубку (6) та трубу для відведення газової суміші (3) пропускали суміш газів. При кімнатній температурі за рахунок регулювання подачі повітря та вуглекислого газу за допомогою газоаналізатора (1) встановлювали задану концентрацію кисню. Температуру протягом 7 годин піднімали дискретно від кімнатної до 850 °C з різними темпами зростання температур, °C/год: до 250 °C – до 2; 250-450 °C – до 1,5-2; 450-650 °C – до 4; вище 650 °C – до 5 [321, 322]. Газовиділення контролювали по зміні концентрації газових компонентів у потоці газів, які повільно пропускали через термокамеру. Для наближення складу газів до складу димових газів у печі випалювання на виробництві в термокамеру подавали компресором (11) повітря та із балону (13) діоксид вуглецю. При цьому вміст кисню в суміші газів підтримували на рівні 13–15 %, 15–16 % та 17–18 %. Звичайно, вміст діоксиду вуглецю перевищував його вміст у димових газах. Проте утворення монооксиду вуглецю, головним чином, залежало від вмісту кисню та його взаємодії з вуглецевими матеріалами [4]. Склад газів на виході контролювали за допомогою газоаналізатора (1). Витрату газової суміші (V), що складалась з повітря та CO<sub>2</sub>, контролювали і



1 – газоаналізатор VARIO PLUS industrial analyzer MRU air fair; 2 – газовідбірник газоаналізатора; 3 – труба для відведення газової суміші; 4 – термокамера; 5 – термопари; 6 – керамічна трубка; 7 – стакан із сітки з нержавіючої сталі; 8 – нагрівальний елемент; 9 – реле температури TENSE PC-96; 10 – ротаметри; 11 – компресор; 12 – редуктор; 13 – балон із вуглекислим газом; 14 – колба, заповнена водою; 15 – вентиля

Рисунок 2.1 – Схема експериментальної установки для вивчення процесів газовиділення при випалюванні вуглецевого матеріалу [6]

підтримували на заданому рівні за допомогою ротаметрів (10). Ротаметри були прокалібровані на витрату газів у  $\text{дм}^3/\text{хв}$ . У процесі проведення досліджень контролювали початкову та кінцеву масу вуглецевого матеріалу.

Для аналізу отриманих результатів питому кількість монооксиду вуглецю ( $Q_{\text{CO}}$ ), що утворюється на 1 г завантаження, визначали за формулою,  $\text{мг}/(\text{г} \cdot \text{год})$ :

$$Q_{\text{CO}} = \frac{c \cdot V}{M_{\text{поч}}}, \quad (2.12)$$

де  $C$  – концентрація  $CO$ ,  $mg/m^3$ ;  $V$  – витрата газової суміші,  $m^3/год$ ;  $M_{поч}$  – маса завантаженого вуглецевого матеріалу, г.

Практичну втрату маси зразку ( $\Delta M_{\Pi}$ ) визначали масометрично за формулою, г:

$$\Delta M_{\Pi} = M_{поч} - M_{кін}, \quad (2.13)$$

де  $M_{поч}$  – початкова маса зразку вуглецевого матеріалу перед термічною обробкою, г;  $M_{кін}$  – кінцева маса зразку вуглецевого матеріалу після термічної обробки, г.

### **2.6.3 Оцінка впливу температури, концентрації кисню та діоксиду вуглецю на процеси газовиділення при термообробці термоантрацитного вуглецевого матеріалу пересипки**

Для вивчення процесів впливу температури, концентрації кисню та діоксиду вуглецю на процеси газовиділення при термообробці термоантрацитної пересипки крупністю 2,8–6,0 мм використовували експериментальну установку, схема якої представлена на рис. 2.1 [6]. При кімнатній температурі за рахунок регулювання подачі повітря та вуглекислого газу за допомогою газоаналізатора (1) контролювали задану концентрацію кисню. Під час нагрівання витрату  $CO_2$  і повітря не змінювали. Газову суміш, насичену парами води, створювали шляхом пропускання повітря через колбу (14), заповнену водою. У процесі нагрівання постійно контролювали склад газової суміші на виході з термокамери. Після нагрівання та охолодження визначали масу вуглецевого матеріалу пересипки за формулою 2.13. В окремих дослідках при заданих витратах повітря та  $CO_2$  температуру піднімали до заданого рівня (400, 500, 600, 700, 800 °C) і при заданих температурах зразок витримували 3–4 години, постійно аналізуючи склад газового потоку. Зміну концентрації діоксиду вуглецю визначали по різниці між кінцевою на даний час концентрацією за заданої температури та початковою концентрацією при кімнатній температурі. При цьому дані уточнювали по зміні концентрації кисню, який, в основному, витрачався на утворення діоксиду та монооксиду вуглецю. Зміну концентрації монооксиду

вуглецю, метану, водню та азоту визначали з даних, отриманих за допомогою газоаналізатора.

Питому кількість монооксиду вуглецю розраховували за формулою 2.12.

Кількість діоксиду вуглецю ( $V_{CO_2}$ ), що утворюється за рахунок окиснення вуглецю пересипки, визначали за формулою,  $dm^3$ :

$$V_{CO_2} = (\Delta M_{\text{п}}/12) \cdot 22,4. \quad (2.14)$$

#### **2.6.4 Оцінка впливу температури, складу і витрати газоповітряної суміші в присутності окисно-марганцевого каталізатора на окиснення термоантрацитного вуглецевого матеріалу пересипки**

Для вивчення процесів впливу температури та каталізаторів на процеси газовиділення при термообробці термоантрацитної пересипки крупністю 2,8–6,0 мм використовували експериментальну установку, схема якої представлена на рис. 2.1 [6].

Кількість діоксиду марганцю на вуглецевому матеріалі пересипки визначали по зниженню вмісту перманганату калію у розчині в розрахунку на одиницю маси вуглецевого матеріалу. Вміст перманганату калію контролювали методом окисно-відновного титрування. При використанні 1 %-го розчину перманганату калію при обробці протягом однієї доби вміст осадженого  $MnO_2$  у вуглецевому матеріалі пересипки складав 0,5 %. При використанні 5 %-го розчину перманганату калію при контакті протягом доби вміст  $MnO_2$  у вуглецевому матеріалі складав 1,5 %.

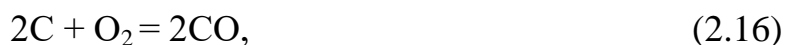
Зміну концентрації діоксиду вуглецю визначали за методикою, описаною в підрозділі 2.6.3. Зміну концентрації монооксиду вуглецю, метану та азоту визначали з даних, отриманих за допомогою газоаналізатора.

Питому кількість монооксиду вуглецю розраховували за формулою 2.12. Практичну втрату маси зразку вуглецевого матеріалу при термічній обробці визначали за формулою 2.13.

Практичну втрату маси у відсотках ( $\Delta M$ ) знаходили за формулою (%):

$$\Delta M = \frac{M_{\text{поч}} - M_{\text{кін}}}{M_{\text{поч}}} \cdot 100\%. \quad (2.15)$$

Теоретична втрата маси зразку вуглецевого матеріалу ( $\Delta M_t$ ) при термічній обробці розраховувалась, виходячи із хімічних реакцій, г:

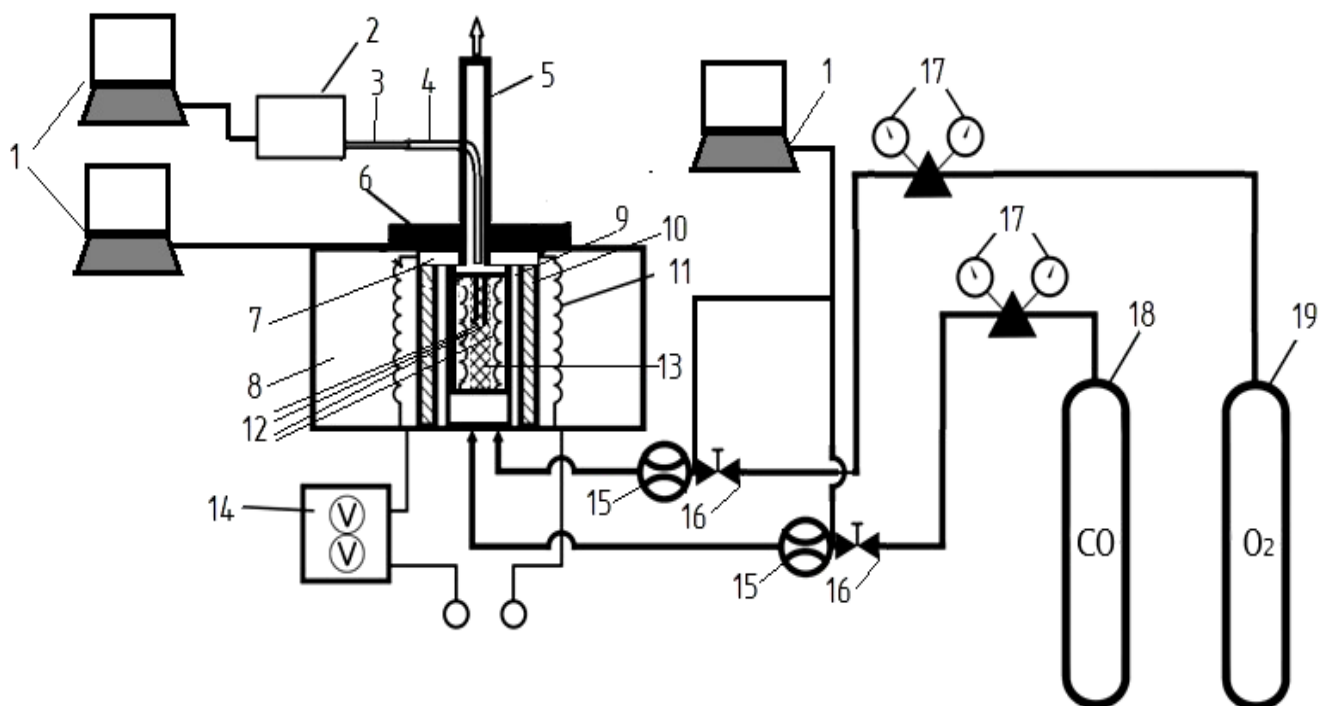


Враховуючи зафіксовані концентрації  $CO_2$  та  $CO$ , визначали теоретично розраховану масу окисненого вуглецю.

## **2.7 Дослідження процесу окиснення CO у газовій суміші при використанні феритних і оксидно-металевих каталізаторів на основі цеоліту та газобетону**

### **2.7.1 Дослідження процесу окиснення CO у присутності каталізаторів**

Вдосконалена експериментальна установка (рис. 2.2) включає термокамеру (8), що складається з металевої трубки з нержавіючої сталі (9) та керамічної трубки (10) з нагрівальним елементом (11), в якій за допомогою термопар (12) та термореле (13) підтримується за допомогою елемента (11) задана температура. Зразок каталізатора у циліндричному контейнері (13) поміщали в металеву трубку (9). Розміри контейнеру складали: висота 160 мм, діаметр 56 мм. Контейнер з каталізатором вставляли в трубку (9) таким чином, щоб виключити проходження газової суміші повз каталізатор. Об'ємну швидкість газового потоку варіювали в інтервалі 1–5 дм<sup>3</sup>/хв. У процесі нагрівання постійно контролювали склад газової суміші на вході та виході з термокамери. Концентрацію продуктів реакції аналізували за допомогою газоаналізатора (2). Безпосередньо перед проведенням каталітичного експерименту зерно каталізатора піддавали термообробці за температури 450 °С протягом 2 годин. Перед та після нагрівання і охолодження визначали втрату маси каталізатора. Ката-



1 – цифровий інтерфейс вимірювань; 2 – газоаналізатор VARIO PLUS industrial analyzer MRU air fair; 3 – газовідбірник газоаналізатора; 4 – трубка для відбору газової суміші з камери в газоаналізатор; 5 – відведення газової суміші; 6 – металева прокладка; 7 – азбестова прокладка; 8 – термокамера; 9 – трубка із нержавіючої сталі; 10 – керамічна трубка; 11 – нагрівальний елемент; 12 – термопари; 13 – контейнер для каталізатора із сітки з нержавіючої сталі; 14 – регулятор температури; 15 – газові витратоміри; 16 – регулюючі клапани; 17 – редуктори; 18 – балон із монооксидом вуглецю; 19 – балон із повітрям

Рисунок 2.2 – Схема експериментальної установки для вивчення процесів каталітичного окиснення монооксиду вуглецю

літичну очистку газової суміші від CO досліджували в інтервалі 200–400 °С. Концентрація монооксиду вуглецю в початковій газовій суміші на вході в реактор дорівнювала 1,1 об. %.

При вивченні кінетики процесу каталітичного окиснення монооксиду вуглецю киснем повітря та визначення його лімітуючої стадії процес проводили з постійними концентраціями реагентів CO і O<sub>2</sub>, рівними 2 і 20 об. % відповідно, при різних



об'ємних швидкостях газового потоку. Швидкість реакції відносили до насипного об'єму каталізатора.

Ступінь окиснення монооксиду вуглецю розраховували за формулою:

$$X_{\text{CO}} = \frac{C_{\text{CO}}^{\text{BX}} - C_{\text{CO}}^{\text{ВИХ}}}{C_{\text{CO}}^{\text{BX}}} \cdot 100\%, \quad (2.18)$$

де  $C_{\text{CO}}^{\text{BX}}$  – об'ємна частка CO на вході в реактор, %;  $C_{\text{CO}}^{\text{ВИХ}}$  – об'ємна частка CO на виході з реактору, %.

### 2.7.2 Визначення структурних параметрів поверхні зразків каталізаторів

Структурні параметри поверхні зразків каталізаторів визначалися низькотемпературними методами адсорбції/десорбції азоту. Для цього зразки подрібнювали до отримання зерна діаметром 0,5–1 мм, промивали дистильованою водою і сушили за кімнатної температури на повітрі (25 °C, відносна вологість повітря 45 %). Підготовку зразків на основі цеоліту здійснювали шляхом їх дегазації азотом за температури 150 °C протягом 6 год, зразки на основі газобетону попередньо було дегазовано за температури 300 °C у потоці гелію. Структурні параметри каталізаторів були розраховані за допомогою адсорбційних даних, отриманих за температури кипіння рідкого азоту (-196) °C з використанням сорбтометрів Nova Quntachrome 4200e (США) для зразків на основі цеоліту та Sorptomatic 1990 (Італія) для зразків на основі газобетону. Об'єм адсорбованого азоту визначали у момент встановлення рівноваги у потоці азоту.

Значення величини питомої поверхні ( $S$ ) розраховували відповідно до теорії Брунера-Еммета-Теллера (BET) за формулою [324]:

$$S = a_m \cdot N_A \cdot \omega, \quad (2.19)$$

де  $a_m$  – гранична ємність моношару адсорбату, моль азоту/г адсорбенту,  $N_A$  – стала Авогадро,  $\omega$  – площа поверхні, яку займає одна адсорбована молекула, нм<sup>2</sup> (0,162 нм<sup>2</sup> для азоту [325]).

Значення граничної ємності моношару розраховували із лінійного рівняння BET [326]:

$$\frac{\left(\frac{P}{P_0}\right)}{a \cdot \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{a_m} + \frac{C-1}{a_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0}, \quad (2.20)$$

де  $P$  – тиск азоту;  $P_0$  – тиск насичених парів азоту;  $a$  – ємність моношару адсорбату при відносному тиску  $P/P_0$ , моль азоту/г адсорбенту;  $C$  – константа BET.

Лінеаризація експериментальних даних ізотерми у діапазоні відносного тиску  $P/P_0 = 0.2-0.4$  у відповідній системі координат згідно із рівнянням (2.20) дозволило визначити чисельні значення  $a_m$  та  $C$ . Такий алгоритм обчислення питомої поверхні реалізований у програмному забезпеченні сорбтометрів, яке було використане для обробки експериментальних даних у даній роботі.

Загальний об'єм пор ( $V_\Sigma$ ) оцінювали шляхом перетворення об'єму азоту, адсорбованого при  $P/P_0 \approx 0,98$ , до об'єму рідкого адсорбату. Розподіл пор за розмірами обчислювали за допомогою методів Барретта-Джойнера-Халенди (ВЈН) та DFT (Density functional theory), використовуючи при розрахунках електронну щільність каркасного кисню.

Середній розмір пор визначили на підставі методу ВЈН [327] згідно рівнянням Томпсона-Кельвіна [328]:

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{2 \cdot V_m \cdot \sigma}{r \cdot R \cdot T}, \quad (2.21)$$

де  $V_m$  – мольний об'єм рідкого адсорбату,  $\text{см}^3/\text{моль}$  ( $34,7 \text{ см}^3/\text{моль}$  для азоту);  $T$  – температура кипіння адсорбату, К ( $77 \text{ К}$  для азоту);  $\sigma$  – поверхневий натяг адсорбату в точці кипіння,  $\text{Дж}/\text{см}^2$  ( $8,85 \cdot 10^7 \text{ Дж}/\text{см}^2$  при  $77 \text{ К}$  для азоту);  $r$  – радіус пори, Å.

На підставі рівняння (2.21) розрахована залежність кількості адсорбату від розміру пор. Значення середнього розміру пор розраховали із десорбційної гілки ізотерми.

Значення площі поверхні мезопор розраховували із використанням експериментальних залежностей об'єму адсорбованого азоту від статистичної товщини шару адсорбованого азоту за алгоритмом, наведеним Ліппенсом і де Бером [329].

### **2.7.3 Визначення вмісту основних елементів, загального фазового складу, структурних відмінностей та складу каталітично активного компонента немодифікованого та модифікованого діоксидом марганцю цеоліту**

Для визначення вмісту основних елементів модифікованого  $\text{MnO}_2$  цеоліту Сокирницького родовища був проведений мікрорентгеноспектральний аналіз шліфа зразка без термообробки на растровому електронному мікроскопі SELMI PEM-106I (Україна) з дотриманням умови наявності і використання відповідних еталонів порівняння в оправці з досліджуванним зразком.

Визначення загального фазового складу зразків вихідного та модифікованих  $\text{MnO}_2$  цеолітів (з та без термообробки) проводили методом рентгенофазового аналізу порошку на дифрактометрі ДРОН-2 (Росія) з двома щілинами Соллера з фільтрованим  $\text{Co-K}\alpha$ -випромінюванням. Мінеральнофазова ідентифікація досліджуваних зразків проводилася шляхом співставлення одержаних дифракційних ліній з еталонними дифрактограмами мінералів та їх синтетичних аналогів, наведених в рентгенографічній картотеці ASTM [330], базі кристалічних структур Американського мінералогічного товариства [331] та загальнодоступній мінералогічній базі мінералів Д. Бартелмі [332]. Кількісний вміст ідентифікованих мінералів вимірювався шляхом порівняння і екстраполяції інтенсивностей з декількох дифрактограм одержаних для зразків з додаванням відомих фіксованих кількостей чистих мономінералів (у нашому випадку кварц), так званий, метод добавок.

Структурні відмінності основних елементів зразків немодифікованого та модифікованого  $\text{MnO}_2$  цеоліту без термообробки та після термообробки за температури  $450\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 2 годин визначалися мікрорентгеноспектральним аналізом зламу та поверхні, виконаним при застосуванні скануючої електронної мікроскопії з використанням обладнання SELMI PEM-106I (Україна). Даний прилад використовувався також для візуалізації топографії поверхні зразків немодифікованого та модифікованого  $\text{MnO}_2$  цеоліту без та після термообробки.

Для визначення складу каталітично активного компонента модифікованого цеоліту (термонеобробленого) було приготовано спеціальний препарат з діоксиду марганцю, одержаного в результаті модифікування. Для цього спочатку шар  $\text{MnO}_2$ , утворений на поверхні гранул кліноптилоліту, акуратно, щоб якомога менше зачепити фазу цеоліту, зчищали механічним способом, спостерігаючи за цим в кристалографічний мікроскоп. Потім отриманий скрап розтирали в агатовій ступці, гравітаційно збагачували від залишків цеоліту в середовищі дистильованої води, переносили в кварцову рентгенометричну кювету і сушили за нормальних умов до повітряносухого стану. Фазовий склад одержаного порошку  $\text{MnO}_2$  визначали методом рентгенофазового аналізу за допомогою дифрактометра Rigaku Ultima IV (Японія) з  $\text{Cu-K}\alpha$ -випромінюванням та графітовим монохроматором.

Вміст  $\text{MnO}_2$  у модифікованому кліноптилоліті визначали наступним чином. Точнозважену наважку зразку обробляли 1М розчином  $\text{H}_2\text{SO}_4$  з додаванням  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  при нагріванні для відновлення Mn (IV) до водорозчинного стану Mn (II). Концентрацію іонів  $\text{Mn}^{2+}$ , що перейшли у фазу розчину, вимірювали атомно-абсорбційним методом за допомогою спектрофотометру AAS-1N (Німеччина) [333].

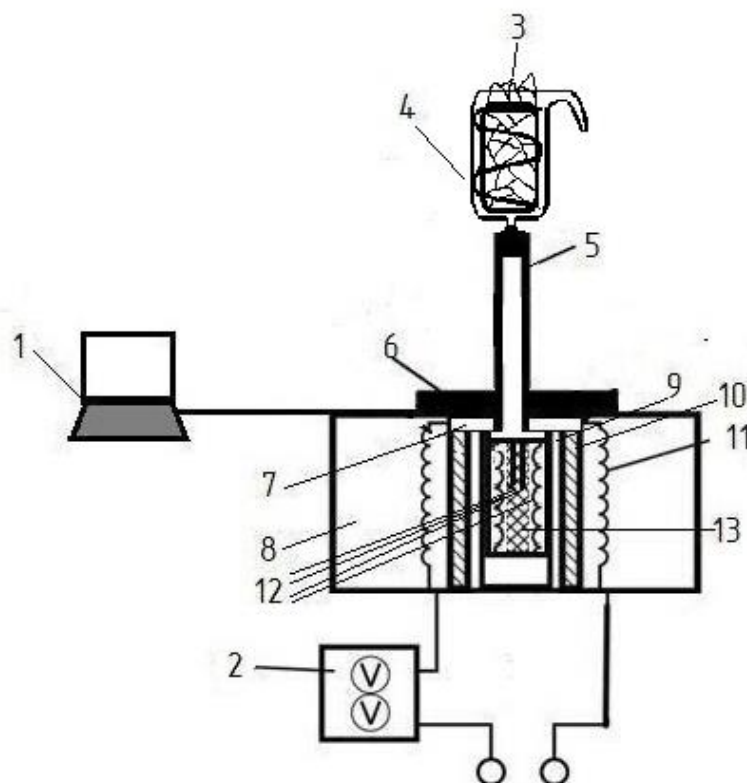
#### **2.7.4 Визначення механічних характеристик газобетонних кубиків у суміші з порошком каталізатора**

Визначення міцності на стиск газобетонних кубиків з порошком каталізатора, отриманих за методикою, описаною в підрозділі 2.4, проводилось при використанні гідравлічного пресу марки ИП-100 (Росія) з електронним типом силовимірювача

згідно ДСТУ Б В.2.7-214:2009 «Будівельні матеріали. Бетони. Методи визначення міцності по контрольним зразкам».

## 2.8 Дослідження каталітичного процесу окиснення летких смолистих речовин

Створена експериментальна установка каталітичного окиснення летких смолистих речовин (рис. 2.3) включає герметичну термокамеру (8), що складається з



1 – цифровий інтерфейс вимірювань; 2 – регулятор температури; 3 – лід;  
4 – вловлювач летких смолистих речовин; 5 – труба для відведення газової суміші;  
6 – металева прокладка; 7 – азбестова прокладка; 8 – термокамера; 9 – трубка із  
нержавіючої сталі; 10 – керамічна трубка; 11 – нагрівальний елемент; 12 –  
термопари; 13 – контейнер для пресованої електродної маси та каталізатора із сітки  
з нержавіючої сталі

Рисунок 2.3 – Схема експериментальної установки для вивчення процесів каталітичного окиснення летких смолистих речовин

металевої трубки з нержавіючої сталі (9) та керамічної трубки (10) з нагрівальним елементом (11), в якій за допомогою термопар (12) та термореле (2) підтримується за допомогою елемента (11) задана температура. Зразок пресованої електродної маси та насипаного зверху каталізатора масою 100 г у співвідношенні 2:1 в циліндричному контейнері (13) поміщали в металеву трубку (9). Безпосередньо перед проведенням каталітичного експерименту зерно каталізатора піддавали термообробці за температури 450 °С протягом 2 годин. Подрібнений лід, змішаний із сіллю, розташовували у внутрішній частині вловлювача (4). Каталітичну очистку газової суміші від смолистих речовин досліджували в інтервалі температур 200–400 °С.

Перед початком досліджень вловлювач (4) ретельно очищували о-ксилолом, промивали водою, просушували у сушильній шафі до постійної ваги та вимірювали вагу  $m_{\text{вловл}}$ , г. Після закінчення конденсації смолистих речовин вловлювач просушували та вимірювали вагу  $m_{\text{вловл+смол}}$ , г. Маса виділених смолистих речовин в холостому досліді без каталізатора ( $m_{\text{смол.хол.}}$ ) та неокиснених смолистих речовин ( $m_{\text{смол.}}$ ) розраховували по формулі:

$$m_{\text{смол. хол.}}; m_{\text{смол.}} = m_{\text{вловл+смол}} - m_{\text{вловл}}, \text{ Г.} \quad (2.22)$$

Ступінь окиснення летких смолистих речовин розраховували за формулою:

$$X_{\text{смол.}} = \frac{m_{\text{смол.хол.}} - m_{\text{смол.}}}{m_{\text{смол.хол.}}} \cdot 100\%. \quad (2.23)$$

## **2.9 Розрахунок розсіювання забруднюючих речовин в атмосферному повітрі, що містяться у викидах підприємства ПрАТ «Український графіт»**

Промисловий майданчик ПрАТ «Український графіт» входить до складу промислового вузла, розташованого в північно-східному напрямку основного житлового масиву м. Запоріжжя, в його східній частині на лівому березі р. Дніпро. Для оцінки екологічної безпеки існуючого стану підприємства в житловій та

громадській забудові виконано розрахунок приземних концентрацій монооксиду вуглецю в атмосферному повітрі з урахуванням розмірів санітарно-захисної зони. Підприємство має узгоджений проєкт санітарно-захисної зони: «Обґрунтування розміру санітарно-захисної зони для ПрАТ «Український графіт»» [334]. Згідно висновку [334] основне виробництво ПрАТ «Український графіт» відноситься до промислових виробництв I класу небезпеки із нормативною санітарно-захисною зоною – 1000 м [335]. Нормативний розмір санітарно-захисної зони витримано.

Розрахунок розсіювання забруднюючих речовин в атмосферному повітрі проведено на електронно-обчислювальній машині з використанням автоматизованої системи розрахунку забруднення атмосфери «ЕОЛ-Плюс (версія 5.3.8)», розробленої ТОВ «Топаз» (м. Київ, Україна) і погодженої Міністерством охорони навколишнього природного середовища України (3141/10/2-10 від 27.03.2007).

Уніфікований комплекс «ЕОЛ-Плюс» призначений для розрахунку концентрацій забруднення атмосферного повітря селітебних та промислових територій і розроблений у відповідності з вимогами ОНД-86 «Методика расчета концентраций в атмосферном воздухе вредных веществ, содержащихся в выбросах предприятий». Вказаний програмний комплекс дозволений для використання Міністерством охорони навколишнього природного середовища України.

Розташування джерела викиду забруднюючих речовин в атмосферу визначено в координатній сітці «Х-У», яка орієнтована по сторонах світу: вісь «0У» - напрямом «Південь-Північ», вісь «0Х» - «Захід-Схід».

Розрахунки виконані при середньозважених небезпечних швидкостях вітру  $1U_{неб}$ ,  $0,5U_{неб}$ ,  $1,5U_{неб}$ ,  $0,5$  м/с,  $1$  м/с,  $1,5$  м/с,  $2,0$  м/с,  $2,5$  м/с. По всіх румбах повторюваність вітру перевищує 5 %. Крок перебору всіх небезпечних напрямків вітру при найгірших умовах розсіювання складає 10 градусів.

Поля максимальних концентрацій розраховувались для території, представленій у вигляді розрахункового квадрату зі стороною 6,0 км із кроком розрахункової сітки 250 м. Розрахунок розсіювання виконаний з урахуванням фонових концентрацій згідно даних Запорізького обласного центру з гідрометеорології (табл. 2.3).

Таблиця 2.3 – Опис розподілу фонових концентрацій монооксиду вуглецю в залежності від швидкості вітру

Концентрація (у частках ГДК) при $U \leq 2$ м/с	Концентрація (у частках ГДК) при $U > 2$ м/с по напрямках							
	Північ	Північ- Схід	Схід	Південь- Схід	Південь	Південь- Захід	Захід	Північ- Захід
0,5726	0,573168	0,5726	0,570936	0,5726	0,57396	0,5726	0,574258	0,5726

Середньорічна роза вітрів, яка характеризується значеннями  $P$  для різних румбів, приймалися за даними, які були надані Запорізьким обласним центром з гідрометеорології. Коефіцієнт рельєфу місцевості визначався згідно з розділом 4 ОНД-86 і був прийнятий рівним 1.

З метою оцінки максимально можливого впливу на стан атмосферного повітря викидів для розрахунку розсіювання використано значення максимальної потужності викиду монооксиду вуглецю стаціонарних джерел викидів № 326 та № 347 – печей випалювання № 9 та № 10 відповідно.

Обсяги концентрації визначаються в частках гранично допустимих концентрацій. Зображенням результатів розрахунків рівня забруднення є карти полів забруднення приземного шару над територією розрахункової ділянки даною забруднюючою речовиною.

Значення приземних концентрацій монооксиду вуглецю визначались у вузлах координатної сітки і в окремих контрольних точках, що розміщені на межі встановленої санітарно-захисної зони ПрАТ «Український графіт» та в найближчій житловій зоні, визначених на підставі проєкту санітарно-захисної зони ПрАТ «Український графіт».

Відповідно до програми розрахунку в кожній контрольній точці виконаний розрахунок максимально можливої приземної концентрації забруднюючої речовини при певному напрямку і значенні швидкості вітру. Опис розрахункових точок наведено в табл. 2.4.



Таблиця 2.4 – Опис розрахункових точок

Координата X, м	Координата Y, м	Контрольна точка
13934	17232	Житлова зона, вул. Чорногорівська, 1
14008	17230	Санітарно-захисна зона (1000 м)
14112	17224	Житлова зона, вул. Досягнень, 2
14202	17174	Житлова зона, вул. Зразкова, 1
12514	15220	Санітарно-захисна зона (1000 м)
13480	16820	Санітарно-захисна зона (1000 м)
12020	15480	Житлова зона, Палац спорту «ЗАС»
12098	16430	Житлова зона, вул. Єнісейська, 12
12156	16496	Житлова зона, вул. Єнісейська, 14
12478	16768	Санітарно-захисна зона (1000 м)
12800	16906	Санітарно-захисна зона (1000 м)

Найближча житлова забудова розташована від об'єкту проектування в північно-східному напрямку на відстані 1128 м по вул. Чорногорівська, 1.

## **2.10 Оцінка ризику забруднення атмосферного повітря в Україні з використанням матриці ризику**

У даній роботі проводилась оцінка ризику, що, в загальному випадку, включала декілька етапів:

- ідентифікація ризиків як процес їх розпізнавання та опису;
- аналіз ризику, що передбачає осмислення природи ризику та визначення його рівня;
- оцінювання ризику, що передбачає порівняння результатів аналізу ризиків з критеріями для визначення, чи є ризик прийнятним або допустимим.

Якщо вирішується завдання запобігання та готовності до загрози певного типу, ризик може бути кількісно визначений як функція ймовірності виникнення загрози, експозиції (загальна вартість усіх елементів, що перебувають під впливом ризику) та

уразливості (конкретний вплив на експозицію) [336]. З метою проведення національної оцінки ризику (National Risk Assessment) забруднення атмосферного повітря в Україні для критичної інфраструктури на прикладі країн Європейського Союзу було використано матрицю ризику розмірністю 5x5 як засіб для візуалізації результатів оцінки (рис. 2.4).

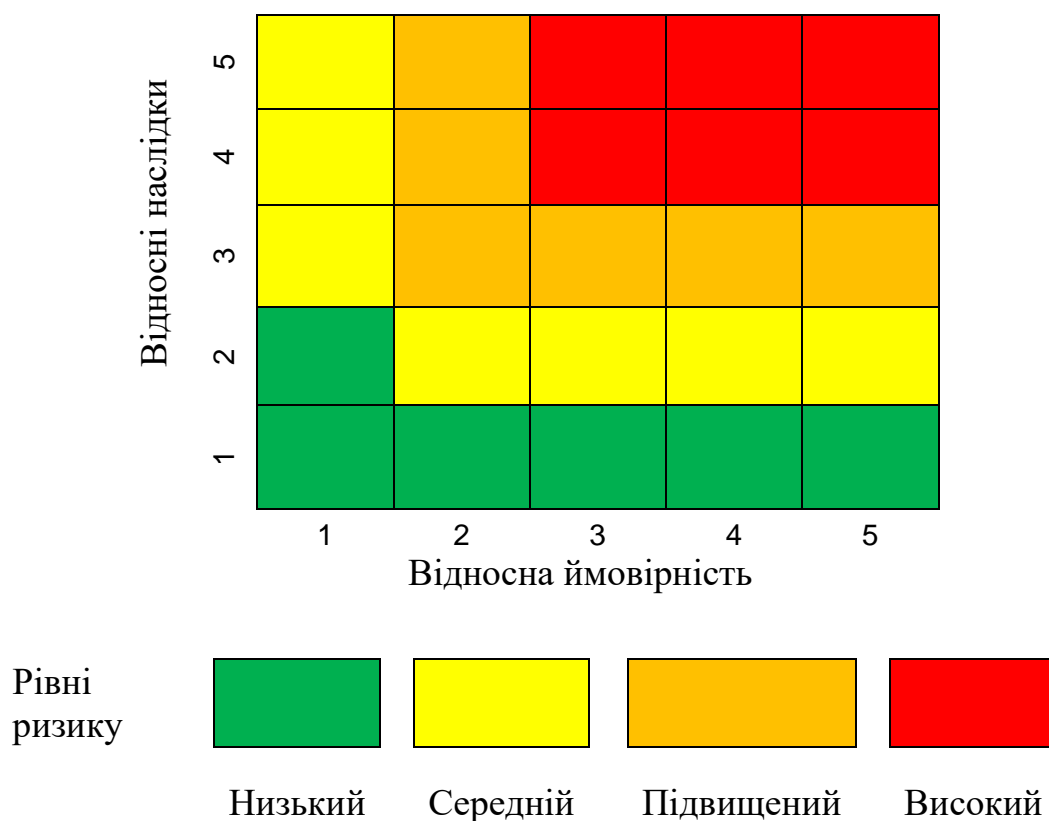


Рисунок 2.4 – Зразок матриці ризику [336]

Оцінка ризику економічних збитків від НС природного і техногенного походження проводилась згідно з наявними даними Державної служби України з надзвичайних ситуацій щодо виникнення НС різного походження, відтак будувалась матриця ризику. При цьому за статистичними даними обчислювалась ймовірність виникнення небезпечних ситуацій та ймовірність економічних збитків від них, і на цій основі формувалась відповідна залежність. Імовірність виникнення НС визначалася як співвідношення кількості НС відповідного типу до загальної кількості НС, що сталися протягом 2000 - 2010 рр, відповідно даних, вказаних в табл. 1.2.

На цій основі визначався розподіл значень ймовірностей виникнення загроз та економічних збитків, а також оцінювались категорії важливості в залежності від значень ймовірності виникнення НС. Далі, з урахуванням отриманих результатів оцінки ймовірності виникнення НС та економічних збитків від них, будувалась матриця ризику відповідно до моделі, що використовується у ЄС.

## **Висновки до Розділу 2**

1. У розділі охарактеризовано об'єкти, методи та методики досліджень. Ґрунтовно описано методики отримання оксидно-металевих та феритних каталізаторів на різноманітних носіях.

2. Наведено детальний опис створених лабораторних установок для фізичного моделювання процесів термообробки вуглецевих матеріалів; для оцінки впливу температури, складу і витрати газоповітряної суміші в присутності каталізаторів на процеси газовиділення при термообробці термоантрацитного вуглецевого матеріалу пересипки; дослідження процесу окиснення СО в газовій суміші при використанні оксидно-металевих каталізаторів на основі цеоліту та газобетону; для дослідження каталітичного процесу окиснення летких смолистих речовин.

3. Описано методи досліджень структурних параметрів, вмісту основних елементів, загального фазового складу, структурних відмінностей, механічних характеристик зразків каталізаторів та складу каталітично активного компонента природного носія.

4. Наведено вихідні дані для розрахунку розсіювання забруднюючих речовин в атмосферному повітрі, що містяться у викидах підприємства електродного виробництва.

5. Приведено методику оцінки ризику забруднення атмосферного повітря в Україні для критичної інфраструктури на прикладі країн Європейського Союзу з використанням матриці ризику.

### РОЗДІЛ 3

## ОЦІНКА РИЗИКУ ЕКОНОМІЧНИХ ЗБИТКІВ ДЛЯ КРИТИЧНОЇ ІНФРАСТРУКТУРИ ВІД НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЙ ТЕХНОГЕННОГО ПОХОДЖЕННЯ

### 3.1 Оцінка техногенного навантаження на атмосферне повітря України за рахунок викидів монооксиду вуглецю від стаціонарних джерел

За наявними даними Державної служби статистики за 2019 рік підвищене техногенне навантаження на повітря в Україні від стаціонарних джерел забруднення формується у тому числі і за рахунок викидів монооксиду вуглецю, які становлять 748,4 тис. тон [337], що відповідає 30,43 % викидів забруднюючих речовин, крім діоксиду вуглецю. В порівнянні з даними, що повно описують масштаби забруднення довкілля монооксидом вуглецю [338], за 2018 рік в атмосферне повітря України його потрапило 744,3 тис. тон від стаціонарних джерел забруднення та 1016,8 тис. тон від автомобільного транспорту, загалом 1761,1 тис. тон в рік.

Як видно з рисунків 3.1, 3.2, 3.3, 29,9 % викидів забруднюючих речовин від

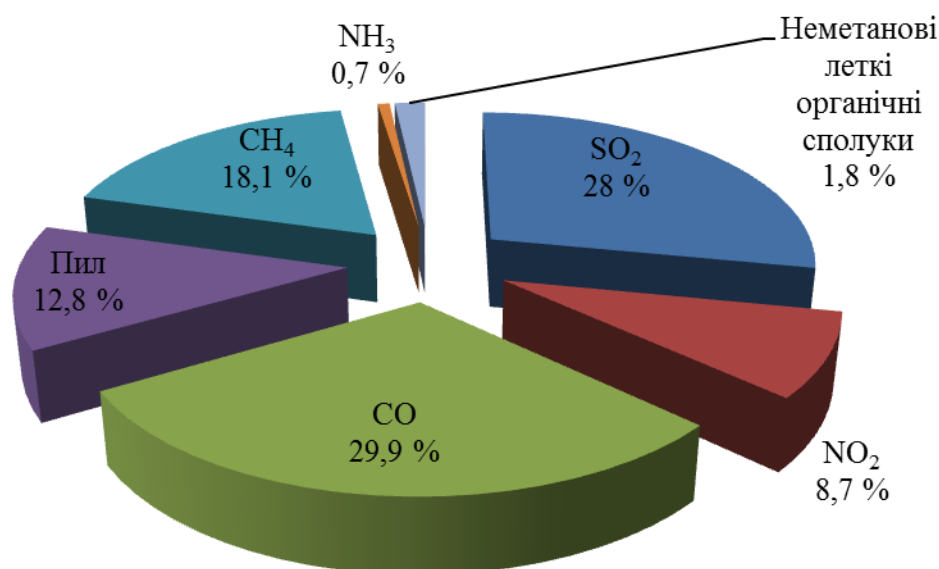


Рисунок 3.1 – Діаграма викидів забруднюючих речовин від стаціонарних джерел забруднення в атмосферне повітря України за 2018 рік (2486,8 тис. т)

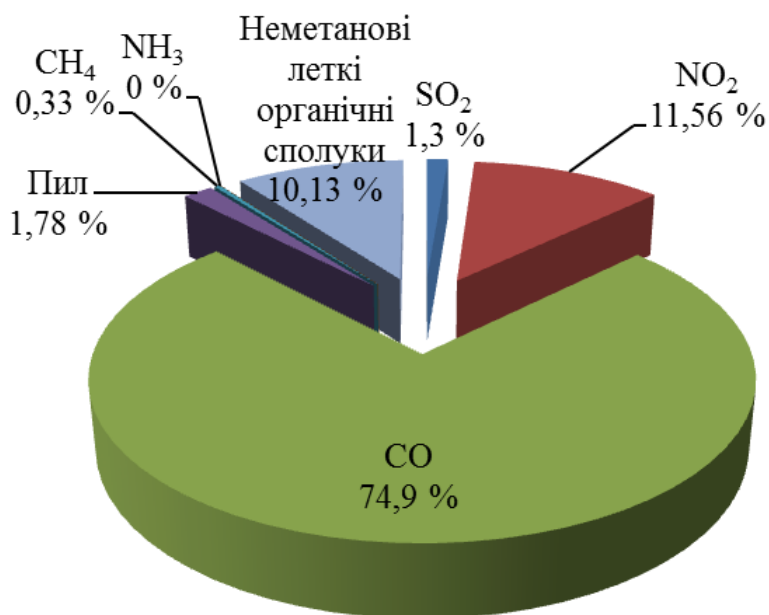


Рисунок 3.2 – Діаграма викидів забруднюючих речовин від автомобільного транспорту в атмосферне повітря України за 2018 рік (1357,507 тис. т)

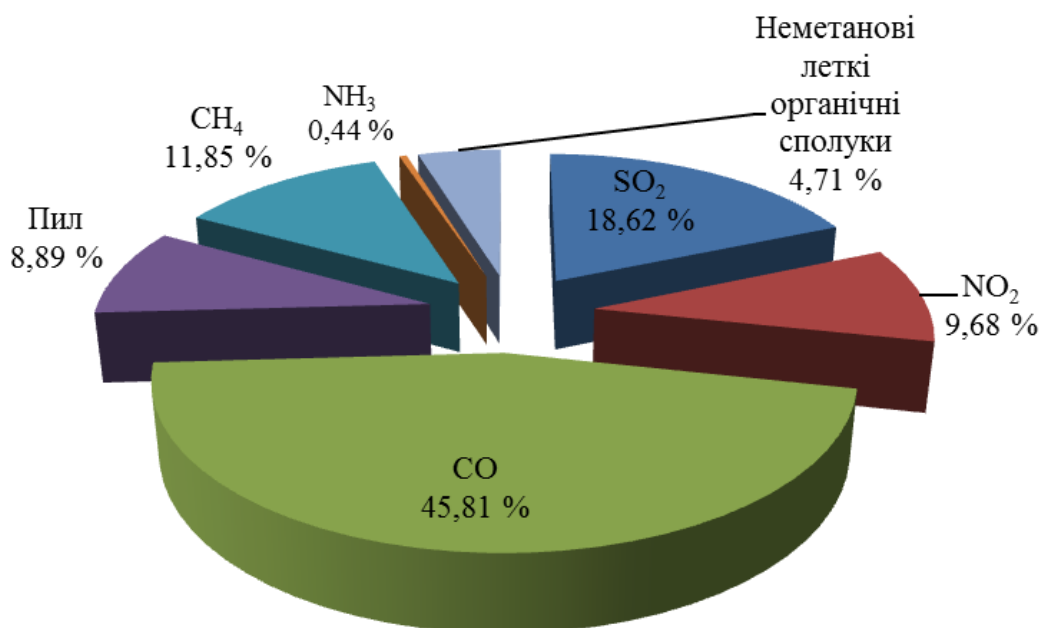


Рисунок 3.3 – Сумарна діаграма викидів забруднюючих речовин від стаціонарних джерел забруднення та автомобільного транспорту в атмосферне повітря України за 2018 рік (3844,307 тис. т)

стаціонарних джерел та 74,9 % викидів від автомобільного транспорту і загалом 45,81 % представлені викидами токсичного монооксиду вуглецю. Ці показники вказують на серйозну проблему, котра повинна вирішуватися на первинному рівні джерела забруднення, зокрема, на рівні промислових виробництв.

Як видно з табл. 3.1, найбільший вклад від стаціонарних джерел у забруднення атмосферного повітря України монооксидом вуглецю по регіонам вносять три області, а саме: Дніпропетровська, Донецька та Запорізька, що можна пояснити функціонуванням великої кількості підприємств видобувної, нафтопереробної, хімічної та металургічної промисловості [337, 338]. При цьому частка викидів СО у 2019 році Дніпропетровської, Донецької та Запорізької області разом складає 86,75 %.

Таблиця 3.1 – Викиди монооксиду вуглецю (тис. тон) від стаціонарних джерел забруднення за регіонами на території України за 2010-2019

Рік Область	2010	2015	2016	2017	2018	2019
Україна	1063,8	764,1	802,8	728,4	744,3	748,4
Вінницька	4,0	5,6	4,8	6,2	6,5	7,16
Волинська	1,4	1,2	1,4	1,7	1,4	1,4
Дніпропетровська	<b>392,8</b>	<b>341,9</b>	<b>354,5</b>	<b>324,0</b>	<b>317,8</b>	<b>303,4</b>
Донецька	<b>382,5</b>	<b>249,6</b>	<b>268,7</b>	<b>255,5</b>	<b>276,7</b>	<b>293,9</b>
Житомирська	1,3	1,5	1,6	1,8	2,4	2,3
Закарпатська	1,1	0,8	1,1	0,9	1,0	1,27
Запорізька	<b>82,2</b>	<b>63,3</b>	<b>52,3</b>	<b>52,4</b>	<b>54,1</b>	<b>53,1</b>
Івано-Франківська	2,9	3,1	2,9	3,2	3,6	4,86
Київська	3,1	4,5	3,2	5,2	8,1	9,1
Кіровоградська	5,1	2,6	2,2	2,4	2,5	2,8

Продовження таблиці 3.1

Луганська	121,6	35,8	53,8	16,3	11,7	11,2
Львівська	5,5	8,0	6,7	5,4	5,3	4,4
Миколаївська	1,6	1,7	1,7	1,9	2,0	1,7
Одеська	4,8	4,8	4,8	5,8	6,3	3,7
Полтавська	12,8	12,0	11,3	10,9	11,4	11,5
Рівненська	3,5	1,9	1,7	1,6	1,4	1,3
Сумська	6,7	4,3	5,1	5,0	4,7	5,8
Тернопільська	2,2	2,0	2,4	2,9	2,5	1,7
Харківська	6,6	5,3	8,0	9,1	8,7	14,0
Херсонська	0,4	1,0	0,8	0,9	1,0	0,78
Хмельницька	3,3	5,3	5,6	6,0	7,0	6,0
Черкаська	3,9	2,4	2,6	2,9	2,7	2,7
Чернівецька	0,6	0,9	0,8	0,9	0,6	0,5
Чернігівська	2,6	2,5	2,6	3,0	2,5	2,4
м. Київ	2,8	2,1	2,2	2,5	2,4	2,1

За даними табл. 3.1, найбільша кількість викидів, а саме 857,5 тис. т СО, в Запорізькій, Дніпропетровській та Донецькій областях було викинуто у 2010 році, що пов'язано з бурхливим ростом економіки України, відкриттям та збільшенням промислових потужностей підприємств.

У 2017 році обсяг викидів СО по основним забруднюючим областям найменший, а саме складає 631,9 тис. т. СО, що на 6,5 % менше ніж у 2016 році (675,5 тис. т). Зниження викидів СО у ці роки можна пов'язати з модернізацією технологічних схем підприємства, встановленням сучасного очисного устаткування, але насправді, на мій погляд, це по'язано зі складною політичною ситуацією у країні, спадом економіки нашої країни, і, як результат, закриттям деякої кількості промислових підприємств та зменшенням їх виробничих потужностей.

У 2019 році обсяг викидів зріс до 650,4 тис. т СО у рік, що на 2,8 % більше ніж у 2017 році, що можна пов'язати з відносною нормалізацією роботи підприємств цих областей.

Що стосується Запоріжжя [338], то скупчення в місті промислових підприємств із переважанням важкої промисловості призвело до утворення території значного техногенного впливу, навантаження якого на довкілля України за рахунок монооксиду вуглецю становить близько 7 %, тобто 52,7 тис. т в рік з 744, 3 тис. т за рахунок стаціонарних джерел забруднення. Як було відзначено вище (підрозділ 1.2), до переліку екологічно небезпечних об'єктів Запоріжжя входить ПрАТ «Український графіт». Як відомо, підприємства виробництва електродної продукції в середньому викидають у навколишнє середовище близько 4-5 млн. м<sup>3</sup> димових газів за годину, які, в основному, містять СО та смолисті речовини, що є сумішшю ароматичних поліциклічних вуглеводнів [10]. Тому досить актуальним для Запорізької області є зниження екологічних ризиків забруднення атмосферного повітря для підприємств виробництва вуглеграфітових виробів, що підтверджується частками СО 42 % та близько 5,5 % токсичних вуглеводнів [33] в загальному валовому викиді ПрАТ «Український графіт».

### **3.2 Розрахунок розсіювання викидів монооксиду вуглецю до впровадження розроблених науково-технічних рішень на прикладі ПрАТ «Український графіт»**

Для обґрунтування доцільності зниження викидів СО був проведений розрахунок розсіювання забруднюючих речовин в атмосферному повітрі, що містяться у викидах підприємства ПрАТ «Український графіт» за методикою, що викладена в підрозділі 2.9. Результати розрахунків розсіювання монооксиду вуглецю приведено в табл. 3.2.

За результатами проведених обчислень встановлено, що розрахункові концентрації з урахуванням фонових перевищують величину максимально разової



Таблиця 3.2 – Залежність концентрацій монооксиду вуглецю від координат точки при заданих напрямках та величинах швидкості вітру

Координата X, м	Координата Y, м	Концентрація в точці, мг/м <sup>3</sup>	Концентрація в точці, часток ГДК <sub>м.р.</sub>	Напрямок вітру, град.	Швидкість вітру, м/с	Код джерела	Внесок, %	Код джерела	Внесок, %
12514	15220	5,005290	1,001058	320,00	3,69	326	62,85	347	37,15
12020	15480	4,547040	0,909408	340,00	2,50	326	66,82	347	33,18
12098	16430	4,272675	0,854535	30,00	3,69	326	99,97	347	0,03
12156	16496	4,292175	0,858435	30,00	3,69	326	99,88	347	0,12
12478	16768	4,420265	0,884053	20,00	3,69	347	100,00	326	0,00
13480	16820	5,203105	1,040621	70,00	2,50	347	100,00	326	0,00
12800	16906	4,498690	0,899738	30,00	2,50	347	100,00	326	0,00
14202	17174	4,920315	0,984063	120,00	2,50	347	74,24	326	25,76
14112	17224	5,010380	1,002076	120,00	2,50	347	68,26	326	31,74
14008	17230	4,900765	0,980153	110,00	2,50	347	81,83	326	18,17
13934	17232	4,956135	0,991227	110,00	2,50	347	75,28	326	24,72

гранично допустимої концентрації монооксиду вуглецю (5 мг/м<sup>3</sup>) в трьох контрольних точках (табл. 3.3).

Окрім цього, аналіз результатів розрахунку забруднення атмосферного повітря показав, що у п'яти точках розрахункового майданчику спостерігається перевищення максимально разової гранично допустимої концентрації монооксиду вуглецю з врахуванням фону в 1,1–1,2 рази (табл. 3.4, рис. 3.4).

Отже, негативним фактором функціонування ПрАТ «Український графіт», який безпосередньо впливає на довкілля та здоров'я людей, є викиди монооксиду вуглецю в атмосферне повітря, що, в свою чергу, вимагає необхідності впровадження технічних рішень по мінімізації викидів монооксиду вуглецю та дотримання санітарно-гігієнічних норм і нормативів на викиди згідно наказу Міністерства

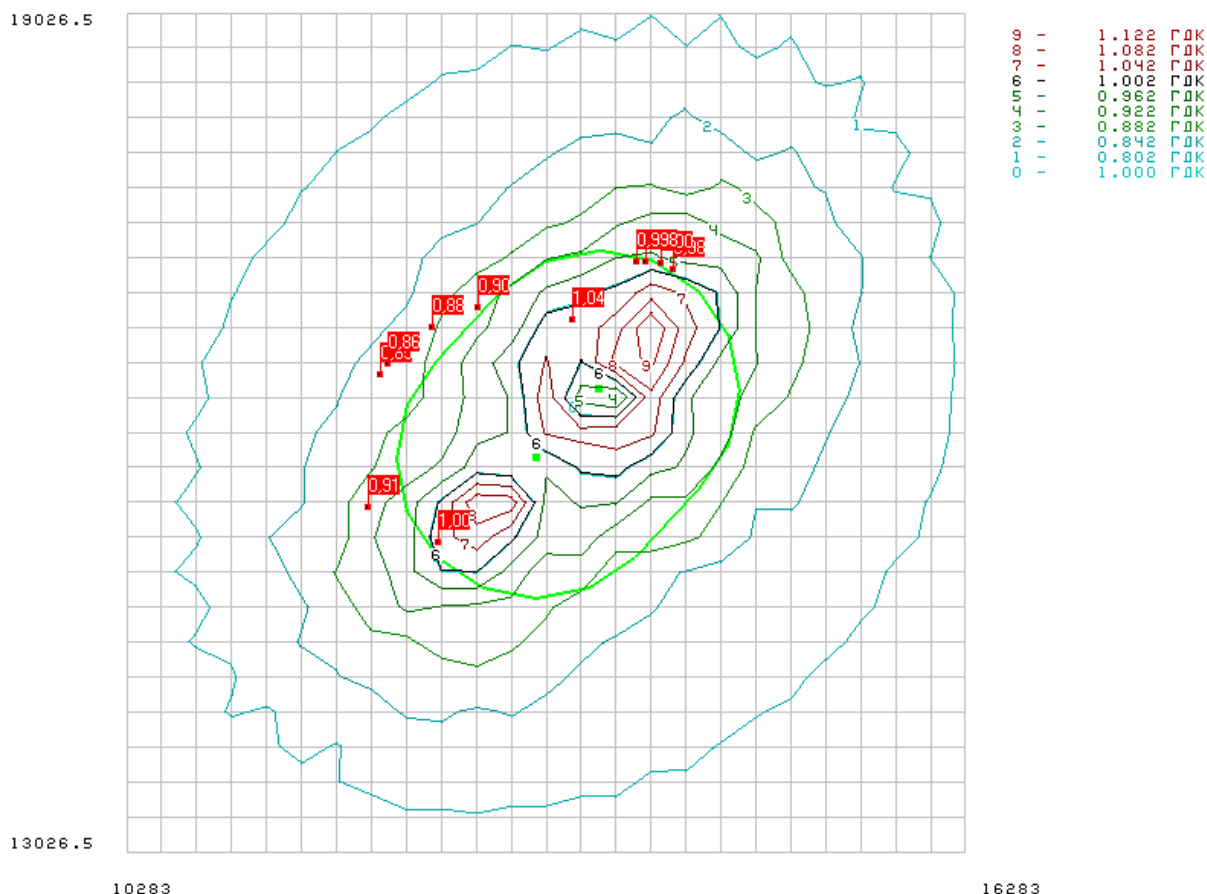
Таблиця 3.3 – Координати контрольних точок, де концентрації СО перевищують  
максимально разову гранично допустиму концентрацію

Координата X, м	Координата Y, м	Концентрація в точці, мг/м <sup>3</sup>	Концентрація в точці, часток ГДКм.р.	Контрольна точка
12514	15220	5,005290	1,001058	Санітарно-захисна зона (1000 м)
13480	16820	5,203105	1,040621	Санітарно-захисна зона (1000 м)
14112	17224	5,010380	1,002076	Житлова зона, вул. Досягнень, 2, м. Запоріжжя, Україна

Таблиця 3.4 – Перелік найбільших приземних концентрацій монооксиду вуглецю при заданих напрямках та величинах швидкості вітру при існуючому стані функціонування ПрАТ «Український графіт» (з урахуванням фонових концентрацій)

Координата X, м	Координата Y, м	Концентрація в точці, мг/м <sup>3</sup>	Концентрація в точці, часток ГДКм.р.	Напрямок вітру, град.	Швидкість вітру, м/с	Код джерела	Внесок, %	Код джерела	Внесок, %
13783	16527	5,992465	1,198493	120,00	2,46	347	82,09	326	17,91
14033	16777	5,808430	1,161686	130,00	2,50	347	69,54	326	30,46
14033	16527	5,652540	1,130508	150,00	2,46	347	80,84	326	19,16
13033	15527	5,598890	1,119778	300,00	2,50	326	68,31	347	31,69
12783	15527	5,549255	1,109851	320,00	2,50	326	57,62	347	42,38

Речовина 06000 / 337 Оксид вуглецю



Ізолінії концентрацій монооксиду вуглецю: 0 – 1ГДК; 1 – 0,802ГДК; 2 – 0,842ГДК; 3 – 0,882ГДК; 4 – 0,922ГДК; 5 – 0,962ГДК; 6 – 1,002ГДК; 7 – 1,042ГДК; 8 – 1,082ГДК; 9 – 1,122ГДК

Рисунок 3.4 – Карта-схема розсіювання викидів монооксиду вуглецю при існуючому стані функціонування ПрАТ «Український графіт» з урахуванням фонових концентрацій

охорони навколишнього природного середовища України від 27.06.2006 № 309 [339]. Це вказує на потребу у модернізації виробництва для зниження викидів монооксиду вуглецю в атмосферу.

### 3.3 Характер змін надзвичайних ситуацій техногенного характеру в умовах України в контексті впливу на об'єкти критичної інфраструктури

У свою чергу, як було відзначено в підрозділі 1.2, в контексті розгляду ПрАТ «Український графіт» як виробника електродної продукції, загалом підприємства по

виробництву вуглеграфітової продукції можна віднести до критичної інфраструктури. Критична інфраструктура, включаючи системи та фізичні чи віртуальні ресурси, забезпечує функції та послуги, відмова від яких може призвести до значних негативних наслідків для суспільства, соціально-економічного розвитку країни та забезпечення національної безпеки.

У багатьох країнах світу, особливо в країнах ЄС та НАТО, безпека критичної інфраструктури визнається пріоритетом у політиці національної безпеки. Як результат, ці країни активно розробляють національні системи безпеки та стійкості критичної інфраструктури, приймають законодавчі документи для регламентування оцінку ризику, проводять підготовку відповідного персоналу, встановлюють партнерські відносини з приватним сектором, впроваджують освітню діяльність.

Відповідно до Класифікатора надзвичайних ситуацій ДК 019:2010 [340] в Україні одним з підкласів НС техногенного характеру є НС (табл. 3.5), пов'язані з наявністю у навколишньому середовищі шкідливих (забруднюючих) і радіоактивних речовин понад ГДК. Таким чином, виходячи з розрахунків підрозділу 3.2 на прикладі підприємства ПрАТ «Український графіт», можна зробити висновок, що перевищення нормативів викидів монооксиду вуглецю в атмосферне повітря є підставою для визначення надзвичайної ситуації техногенного характеру, а саме порушення нормальних умов життя та діяльності людей на окремій території чи об'єкті [340]. Економічні збитки від таких НС будуть дещо перевищувати уявні значення, оскільки вони враховуються також і при забрудненні інших складових довкілля (табл. 3.5).

Враховуючи ці застереження, за наявними даними Державної служби України з надзвичайних ситуацій в роботі була проведена оцінка ризику забруднення атмосферного повітря в державі. Як видно з табл. 3.6, кількість НС унаслідок наявності у навколишньому середовищі шкідливих (забруднюючих) і радіоактивних речовин понад ГДК у період 2000–2010 має тенденцію до скорочення. Така ж тенденція простежується при оцінці ризику економічних збитків від забруднення атмосферного повітря України (рис. 3.5).

Таблиця 3.5 – Класифікація надзвичайних ситуацій техногенного характеру [340]

Код	Назва
10400	НС УНАСЛІДОК НАЯВНОСТІ У НАВКОЛИШНЬОМУ СЕРЕДОВИЩІ ШКІДЛИВИХ (ЗАБРУДНЮЮЧИХ) І РАДІОАКТИВНИХ РЕЧОВИН ПОНАД ГДК
10410	НС унаслідок наявності в ґрунті шкідливих (забруднюючих) речовин понад ГДК
10420	НС унаслідок наявності в повітрі шкідливих (забруднюючих) речовин понад ГДК
10421	НС унаслідок наявності в атмосферному повітрі шкідливих (забруднюючих) речовин понад ГДК
10422	НС унаслідок наявності в повітрі підземних і гірничих виробок шкідливих (забруднюючих) речовин понад ГДК
10423	НС унаслідок наявності в повітрі підземних і гірничих виробок радіоактивних речовин понад ГДК
10430	НС унаслідок наявності у воді шкідливих (забруднюючих) речовин понад ГДК
10431	НС унаслідок наявності в поверхневих водах шкідливих (забруднюючих) речовин понад ГДК
10432	НС унаслідок наявності в питній воді шкідливих (забруднюючих) речовин понад ГДК
10433	НС унаслідок наявності в підземних водах шкідливих (забруднюючих) речовин понад ГДК
10434	НС унаслідок наявності в підземних водах радіоактивних речовин понад ГДК

В цілому отримані дані свідчать про те, що найвищий ризик економічних збитків від забруднення атмосферного повітря України спостерігався у 2000 р., а далі відмічалось істотне зниження рівнів, що пояснюється зниженням економічної

Таблиця 3.6 – Ризик економічних збитків внаслідок НС техногенного характеру (код 10400) за період 2000-2010 рр.

Рік	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Ймовірність виникнення НС внаслідок наявності у навколишньому середовищі шкідливих (забруднюючих) речовин понад ГДК, частки	0,02919	0,043	0,023	0,0092	0,0108	0,02	0,01382	0,0108	0,0154	0,012289	0,003072
Ризик економічних збитків внаслідок НС з наявністю у навколишньому середовищі шкідливих (забруднюючих) речовин понад ГДК, тис. грн/рік	1640,3	96,344	130,53	9,235	3,1613	1,6175	8,95853	0	13,717	110,7588	0

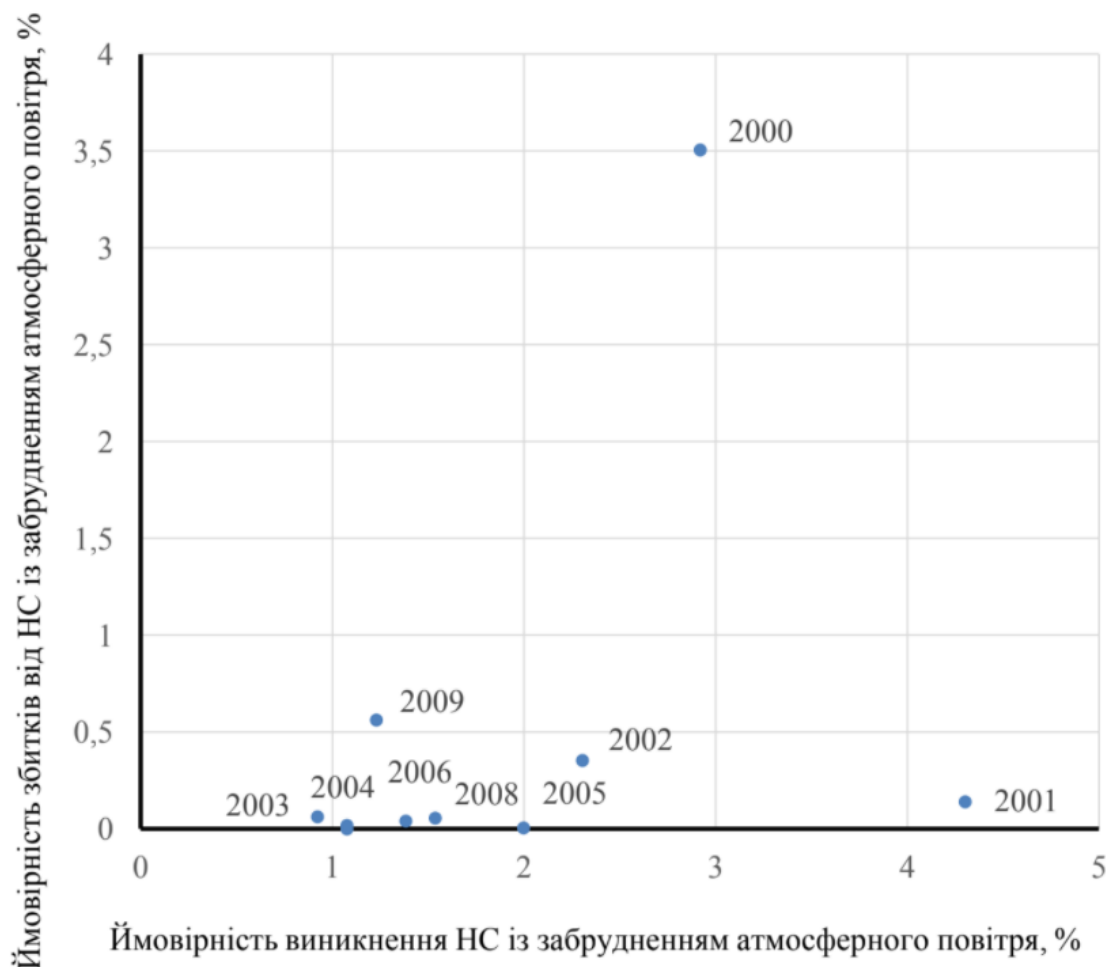


Рисунок 3.5 – Ризик збитків від НС, пов'язаних із забрудненням атмосферного повітря в Україні за 2000–2010 рр.

активності та зменшенням техногенного навантаження, пов'язаного з економічною кризою.

Очевидно, що картина на регіональному рівні буде дещо відрізнятися від загальнодержавної, в першу чергу, уваги потребують Запорізька, Дніпропетровська, Донецька області, яка традиційно відзначаються високим рівнем забруднення атмосферного повітря в державі.

### **3.4 Оцінка ризику економічних збитків унаслідок надзвичайних ситуацій в Україні з урахуванням адаптованого підходу, що застосовується у Європейському Союзі**

Серед усіх загроз різного походження для безпеки критичної інфраструктури у Європейському Союзі найбільш важливими визначено такі [336]:

- природні: повені, екстремальні погодні явища, лісові пожежі, землетруси, епідемії та пандемії, епізоотії;
- техногенні:
  - а) незловмисні: забруднення навколишнього середовища, промислові аварії, ядерні/радіологічні аварії, аварії на транспорті, втрата критично важливої інфраструктури;
  - б) зловмисні: кібератаки, терористичні атаки.

Особливої уваги потребують взаємозв'язки та взаємозалежності між загрозами природного походження, коли виникнення одних небезпечних явищ призводить до формування нових через механізм каскадних ефектів (табл. 3.7).

Усвідомлення каскадних ефектів сучасних загроз є досить складним через взаємозв'язок об'єктів інфраструктури та оточуючого її середовища. Неспроможність дійти згоди заінтересованих сторін і політичного керівництва у питаннях прогнозування та пом'якшення негативних наслідків новітніх загроз, насамперед природного походження, може призвести до серйозних порушень у роботі критичної інфраструктури у найближчому майбутньому.

Таблиця 3.7 – Взаємозв'язки та взаємозалежності між загрозами [336]

Загроза	Пов'язані загрози
Небезпечні погодні явища	Повені, зсуви, лісові пожежі, <b>забруднення навколишнього середовища</b> , втрата критичної інфраструктури, транспортні аварії
Землетруси	Зсуви, цунамі
Зсуви, землетруси, вулкани	Транспортні аварії
Ядерні, хімічні та транспортні аварії, втрата критичної інфраструктури	<b>Забруднення навколишнього середовища</b> , терористичні та кібернетичні атаки
Втрата критичної інфраструктури	Повені, <b>забруднення навколишнього середовища</b> , пандемії
<b>Забруднення навколишнього середовища</b>	Пандемії

Розрахована за методикою, викладеною в підрозділі 2.10, залежність між ймовірностями виникнення НС та ймовірності економічних збитків від НС в Україні впродовж 2000-2010 рр. представлена на рис. 3.6.

Очевидно, що отримані значення вказаних ймовірностей не повною мірою відображають загальну картину, оскільки не є співставними в даному випадку. Виникає необхідність подальшого узагальнення у напрямку приведення отриманих значень до того типу, що використовується в ЄС. Для цього було проведено розподіл значень ймовірностей виникнення загроз та економічних збитків від них за п'яти категоріями, з яких категорія 5 відображає найбільш ймовірну подію (табл. 3.8).

Значення ймовірності для НС унаслідок аварій чи катастроф на транспорті в наших розрахунках означає, що протягом 11 років може статися 541 НС даного типу [140] з ймовірністю 12,13 %. Враховуючи високе значення ймовірності, ми відносимо її до 4 категорії важливості за відповідною шкалою (табл. 3.9).



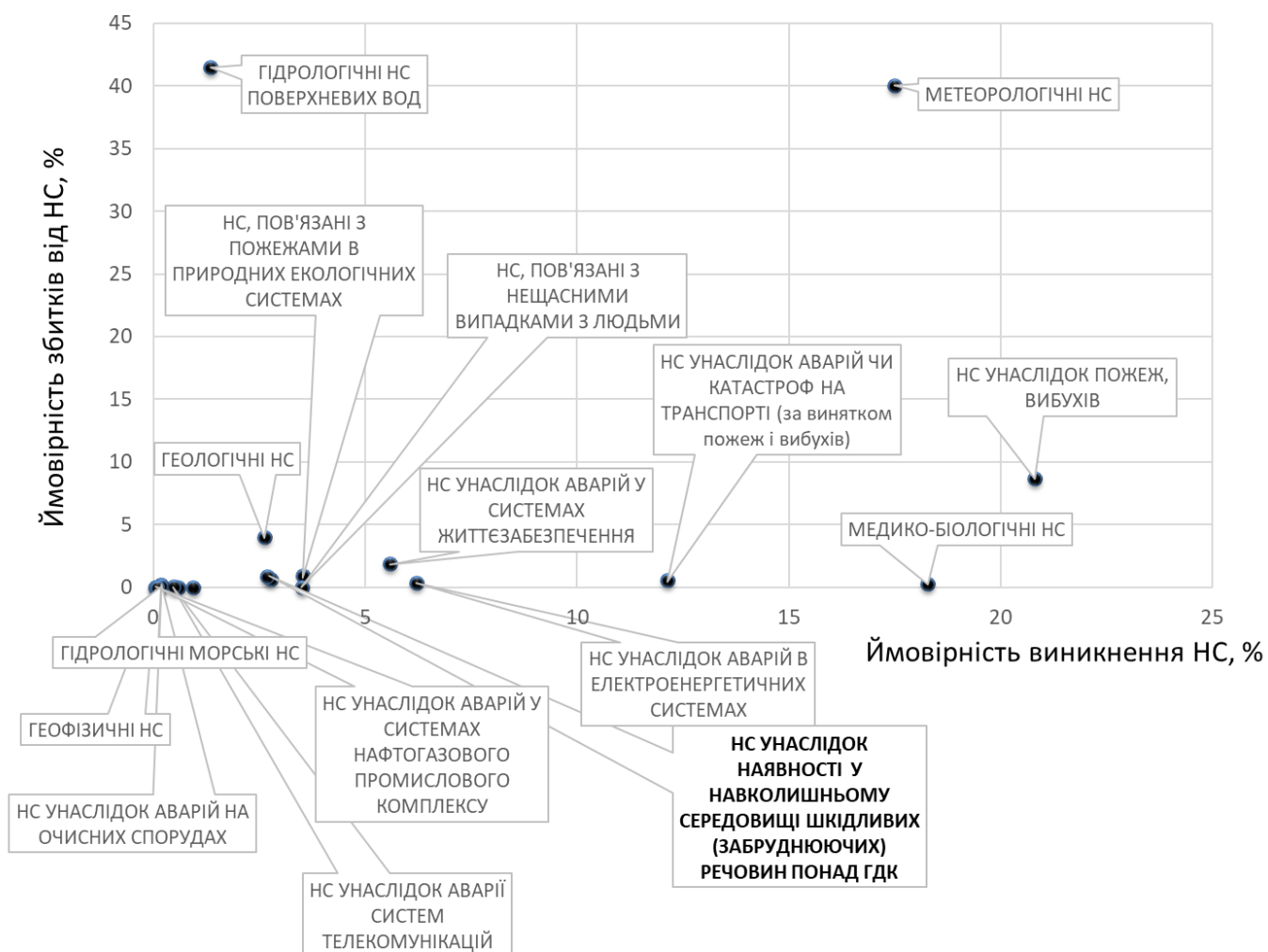


Рисунок 3.6 – Залежність між ймовірностями виникнення НС та ймовірностей економічних збитків від НС в Україні впродовж 2000–2010 рр.

Таблиця 3.8 – Розподіл значень ймовірностей виникнення загроз та економічних збитків

Тип НС	Код	Обсяг збитків, тис. грн [140]	Ймовірність виникнення НС, %	Категорія ймовірності економічних збитків	Категорія ймовірності виникнення НС
НС унаслідок аварій чи катастроф на транспорті	1	62703	12,13277	2	4

Продовження таблиці 3.8

НС унаслідок пожеж, вибухів	2	1015453	20,81184	4	5
НС унаслідок аварій з викиданням (загрозою викидання) небезпечних хімічних речовин, корисних копалин на інших об'єктах (окрім аварій на транспорті)	3	85	0,58309	1	1
<b>НС унаслідок наявності у навколишньому середовищі шкідливих (забруднюючих) і радіоактивних речовин понад ГДК</b>	<b>4</b>	<b>76038</b>	<b>2,780893</b>	<b>2</b>	<b>2</b>
НС унаслідок раптового руйнування будівель і споруд	5	101764	2,691186	3	2
НС унаслідок аварій в електроенергетичних системах	6	41714	6,212155	2	3

Продовження таблиці 3.8

НС унаслідок аварій у системах життєзабезпечення	7	216210	5,584212	3	3
НС унаслідок аварій систем телекомунікацій	8	2474	0,470958	1	1
НС унаслідок аварій на очисних спорудах	9	20477	0,179412	2	1
НС унаслідок аварій у системах нафтогазового промислового комплексу	10	125	0,044853	1	1
Геофізичні НС	11	1028	0,044853	1	1
Геологічні НС	12	467714	2,623907	4	3
Метеорологічні НС	13	4681500	17,49271	5	5
Гідрологічні морські НС	14	14478	0,179412	2	1
Гідрологічні НС поверхневих вод	15	4845643	1,345593	5	2
НС, пов'язані з пожежами в природних екологічних системах	16	106454	3,520969	3	2
Медико-біологічні НС	17	34366	18,27764	2	5

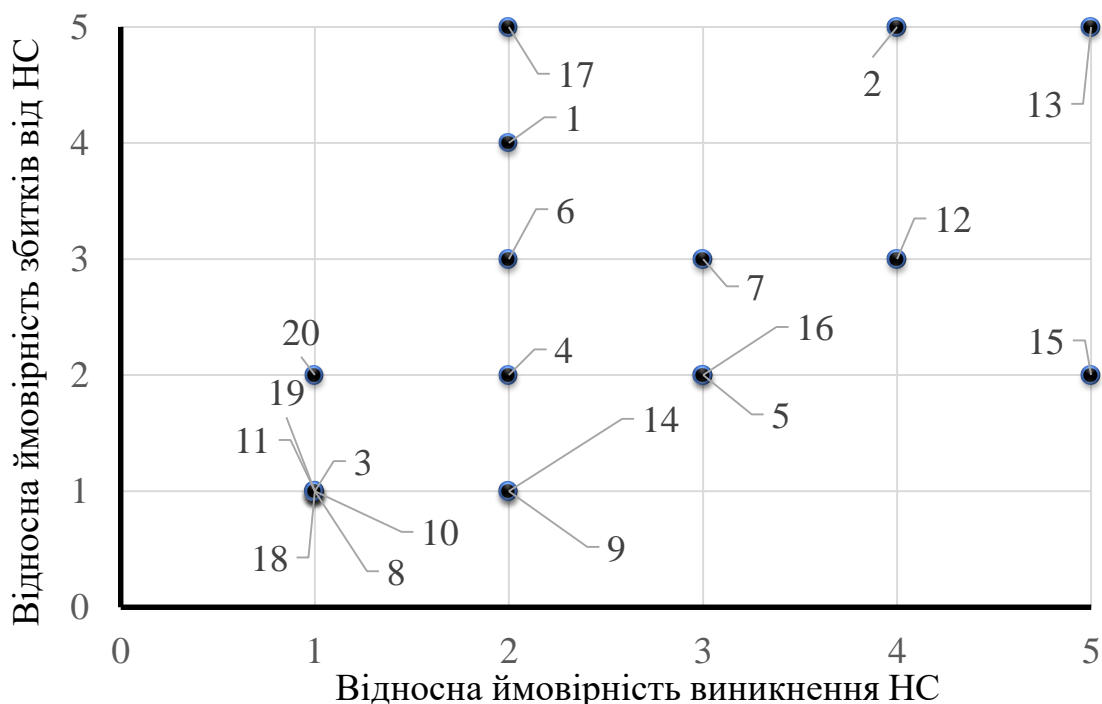
Продовження таблиці 3.8

Посягання на життя державного чи громадського діяча	18	25	0,089706	1	1
Встановлення вибухового пристрою у багатолюдному місці, установі (організації, підприємстві), житловому секторі, транспорті	19	36	0,941915	1	1
НС, пов'язані з нещасними випадками з людьми	20	802	3,498542	1	2

Таблиця 3.9 – Розподіл категорій важливості в залежності від значень ймовірності виникнення НС

Діапазон зміни ймовірності виникнення НС, %	Категорія важливості
до 2	1
2 – 3	2
3 – 6	3
6 – 15	4
більше 15	5

З урахуванням прийнятих узагальнень побудовано нову залежність між відносними ймовірностями виникнення НС та економічних збитків від НС упродовж 2000-2010 рр. (рис. 3.7).



1 – НС унаслідок аварій, катастроф на транспорті; 2 – НС унаслідок пожеж, вибухів; 3 – НС унаслідок аварій з викиданням (загрозою викидання) небезпечних хімічних речовин, корисних копалин на інших об'єктах (окрім аварій на транспорті); 4 – **НС унаслідок наявності у навколишньому середовищі шкідливих (забруднюючих) і радіоактивних речовин понад ГДК**; 5 – НС унаслідок раптового руйнування будівель і споруд; 6 – НС унаслідок аварій в електроенергетичних системах; 7 – НС унаслідок аварій у системах життєзабезпечення; 8 – НС унаслідок аварії систем телекомунікацій; 9 – НС унаслідок аварій на очисних спорудах; 10 – НС унаслідок аварій у системах нафтогазового промислового комплексу; 11 – Геофізичні НС; 12 – Геологічні НС; 13 – Метеорологічні НС; 14 – Гідрологічні морські НС; 15 – Гідрологічні НС поверхневих вод; 16 – НС, пов'язані з пожежами в природних екологічних системах; 17 – Медико-біологічні НС; 18 – Посягання на життя державного чи громадського діяча; 19 – Встановлення вибухового пристрою у багатолюдному місці, установі (організації, підприємстві), житловому секторі, транспорті; 20 – НС, пов'язані з нещасними випадками з людьми

Рисунок 3.7 – Залежність між відносними ймовірностями виникнення НС та економічних збитків від НС упродовж 2000–2010 рр.

Ураховуючи отримані результати оцінки ймовірності виникнення НС та економічних збитків від них, далі побудовано матрицю ризику відповідно до моделі, що використовується у ЄС (рис. 3.8).

Аналіз отриманих результатів свідчить, що високий ризик економічних збитків в Україні наявний для НС унаслідок пожеж, вибухів та метеорологічних НС, що становлять перманентну загрозу не лише для об'єктів критичної інфраструктури, але і для населення та довкілля держави.

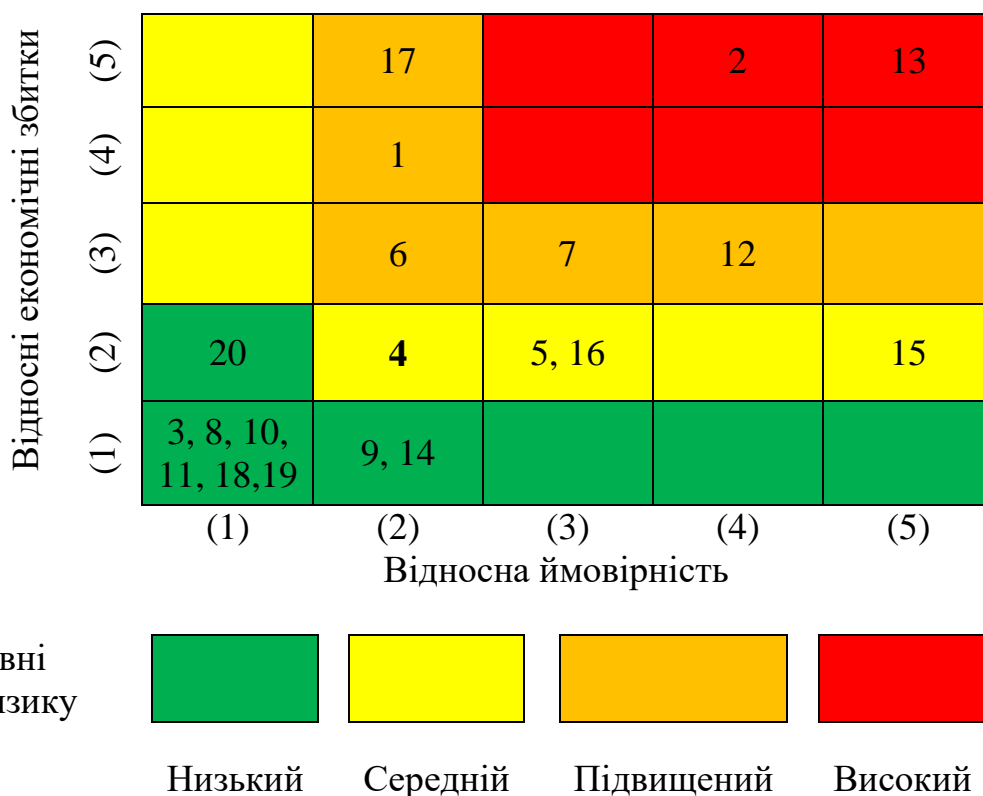
Підвищений рівень ризику економічних збитків характерний для медико-біологічних НС, НС унаслідок аварій, катастроф на транспорті, НС унаслідок аварій в електроенергетичних системах, НС унаслідок аварій у системах життєзабезпечення, геологічних НС. У сучасних умовах для України особливо актуальними стають загрози геологічного походження, що мають стійку тенденцію до активізації через прояв наслідків глобальних змін клімату.

Середній рівень ризику економічних збитків відмічається для **НС унаслідок наявності у навколишньому середовищі шкідливих (забруднюючих) і радіоактивних речовин понад ГДК**, НС унаслідок раптового руйнування будівель і споруд, гідрологічних НС поверхневих вод, а також НС, пов'язаних із пожежами в природних екологічних системах.

З позиції прийняття управлінських рішень щодо зниження ризику економічних збитків від НС різного походження очевидно, що першочергова увага має бути спрямована саме на протидію виникненню негативних наслідків реалізації метеорологічних загроз, пожеж і вибухів, у т. ч. на об'єктах критичної інфраструктури.

У загальному випадку управління та певною мірою зниження ризику передбачає реалізацію заходів за окресленими сценаріями:

- уникнення ризику, тобто завершення чи відмова від діяльності, що спричиняє ризик;
- прийняття ризику для того, щоб скористатись певними можливостями;
- виключення джерела ризику;
- зміна ймовірності;



1 – НС унаслідок аварій, катастроф на транспорті; 2 – НС унаслідок пожеж, вибухів; 3 – НС унаслідок аварій з викиданням (загрозою викидання) НХР, корисних копалин на інших об'єктах (окрім аварій на транспорті); 4 – **НС унаслідок наявності у навколишньому середовищі шкідливих (забруднюючих) і радіоактивних речовин понад ГДК**; 5 – НС унаслідок раптового руйнування будівель і споруд; 6 – НС унаслідок аварій в електроенергетичних системах; 7 – НС унаслідок аварій у системах життєзабезпечення; 8 – НС унаслідок аварії систем телекомунікацій; 9 – НС унаслідок аварій на очисних спорудах; 10 – НС унаслідок аварій у системах нафтогазового промислового комплексу; 11 – Геофізичні НС; 12 – Геологічні НС; 13 – Метеорологічні НС; 14 – Гідрологічні морські НС; 15 – Гідрологічні НС поверхневих вод; 16 – НС, пов'язані з пожежами в природних екологічних системах; 17 – Медико-біологічні НС; 18 – Посягання на життя державного чи громадського діяча; 19 – Встановлення вибухового пристрою у багатолюдному місці, установі (організації, підприємстві), житловому секторі, транспорті; 20 – НС, пов'язані з нещасними випадками з людьми

Рисунок 3.8 – Матриця ризику економічних збитків від НС упродовж 2000–2010 рр.

- зміна наслідків;
- розподіл ризику з іншою стороною шляхом укладання контрактів чи фінансування ризиків;
- збереження існуючого рівня ризику на основі узгодженого рішення.

В умовах складних взаємозв'язків і взаємовпливів основних факторів формування загроз природного і техногенного походження ефективний процес зниження ризику економічних збитків передбачатиме комбіновану реалізацію декількох вказаних сценаріїв, що можуть відпрацьовуватися на основі використання методів експертних оцінок. Особливу увагу в цьому випадку привертає розподіл ризику з іншою стороною шляхом укладання контрактів чи фінансування ризиків, що є відносно новим і перспективним напрямком для нашої держави.

Разом з тим, треба враховувати, що матриця ризику (рис. 3.8) при визначенні економічних збитків і втрат для довкілля від НС на регіональному рівні (наприклад, у Запорізькій області) може дещо відрізнятися від розглянутої вище, оскільки для умов техногенно навантажених регіонів України вплив природних загроз (метеорологічних НС і небезпечних екзогенних геологічних процесів) може бути змінений у бік збільшення впливу факторів техногенного характеру, пов'язаних з пожежами, вибухами, виробничими інцидентами на об'єктах критичної інфраструктури.

Основою для розроблення відповідних нормативно-правових актів і програм у сфері захисту критичної інфраструктури є схвалення Кабінетом Міністрів України Концепції створення державної системи захисту критичної інфраструктури в Україні, проект якої був розроблений у Національному інституті стратегічних досліджень. Важливим етапом є розроблення і подання до Верховної Ради України проекту Закону «Про захист критичної інфраструктури», де мають бути врегульовані питання щодо всіх аспектів створення державної системи захисту критичної інфраструктури, у т. ч. визначено орган, відповідальний за координацію діяльності із захисту критичної інфраструктури.

Серед них першочергове значення мають визначення функцій і повноважень центральних органів виконавчої влади у сфері захисту критичної інфраструктури,



прав, обов'язків і відповідальності власників та операторів об'єктів критичної інфраструктури, запровадження критеріїв віднесення об'єктів до критичної інфраструктури за шкалою критичності, порядок їх паспортизації та категоризації.

При цьому першочергове значення має надаватися формуванню критеріїв віднесення об'єктів, у т. ч. екологічно небезпечних, до критичної інфраструктури, проведення оцінки загроз критичній інфраструктурі, розробки планів забезпечення стійкості функціонування критичної інфраструктури та формування загальнодержавної системи взаємодії відповідно до компетенції профільних міністерств.

Беручи до уваги значне зростання екологічних загроз на території проведення АТО, Кабінету Міністрів України, Міністерству захисту довкілля та природних ресурсів України, Державній службі з надзвичайних ситуацій України доцільно звернутися до міжнародних організацій ООН, ОБСЄ із запитом щодо формування експертної місії для проведення оцінки екологічних ризиків на Донбасі, визначення першочергових заходів із відновлення об'єктів критичної інфраструктури та ліквідації наслідків надзвичайних ситуацій, пов'язаних із військовими діями.

Для запровадження сучасного ризик-орієнтованого підходу у практику роботи профільних відомств у сфері захисту критичної інфраструктури варто утворити при Державній службі України з надзвичайних ситуацій робочу групу з розробки пропозицій щодо визначення складу учасників та обґрунтування першочергових завдань із створення в Україні Національної платформи зниження ризику катастроф.

Перспективи подальших розвідок у цій сфері пов'язані з проведенням оцінки ризиків виникнення НС природного і техногенного походження для об'єктів критичної інфраструктури України, їх категоризацією за видами і рівнями ризику, а також розробленням обґрунтованих заходів із запобігання НС з масштабними негативними наслідками для об'єктів критичної інфраструктури.

Важливе значення при проведенні оцінки ризику матиме наявність оперативних і об'єктивних даних моніторингу актуальних природних і техногенних загроз, особливо щодо економічних збитків від їх реалізації, що мають надаватися щорічно Міністерством захисту довкілля та природних ресурсів України і Державною

службою України з надзвичайних ситуацій у вигляді доповідей про стан довкілля й стан техногенної та природної безпеки відповідно.

У цьому зв'язку важливе значення має відновлення повноцінного функціонування Урядової інформаційно-аналітичної системи з надзвичайних ситуацій і проведення на цій основі вдосконалення системи раннього виявлення загроз і зниження ризиків виникнення надзвичайних ситуацій природного і техногенного характеру на об'єктах критичної інфраструктури.

Ця система дозволить забезпечити ефективну міжвідомчу інформаційну взаємодію та підтримку прийняття управлінських рішень із запобігання НС різного походження на основі використання сучасних методів просторового аналізу та математичного моделювання ризиків виникнення надзвичайних ситуацій на основі комплексної обробки оперативних, аналітичних, довідкових, експертних і статистичних даних, отриманих із різних інформаційних джерел.

Тож, запропонований в роботі підхід до оцінки загроз та ризиків з урахуванням міжнародного досвіду, що застосовується у Європейському Союзі, є сучасним науковим рішенням, що може значною мірою сприяти розробці заходів до запобігання та мінімізації негативних наслідків надзвичайних ситуацій, можливих в Україні на об'єктах критичної інфраструктури.

### **Висновки до Розділу 3**

1. Показано, що підвищене техногенне навантаження на атмосферне повітря в Україні від стаціонарних джерел забруднення формується в тому числі і за рахунок викидів токсичного монооксиду вуглецю, які в 2019 році становили 748,4 тис. тон, що відповідає 30,43 % викидів забруднюючих речовин.

2. Обґрунтовано, що в Україні посилюються тенденції до подальшого зниження рівня екологічної безпеки та зменшення тривалості роботи об'єктів критичної інфраструктури, що виникають унаслідок понаднормової експлуатації споруд, конструкцій, обладнання та інженерних мереж, які працюють на межі вичерпання свого ресурсу та формують серйозні загрози виникнення надзвичайних ситуацій природного і техногенного характеру для екологічної безпеки функціонування

об'єктів критичної інфраструктури, до яких можна віднести підприємства вуглеграфітового виробництва.

3. Встановлено, що до переліку екологічно небезпечних об'єктів Запорізької області входить підприємство з виробництва електродної продукції ПрАТ «Український графіт», що підтверджується часткою монооксиду вуглецю в кількості 42 % в загальному валовому викиді ПрАТ «Український графіт». Враховуючи важливість і масштаби виробництва, такий об'єкт як ПрАТ «Український графіт» можна віднести до критичної інфраструктури.

4. В результаті проведення оцінки впливу підприємства по виробництву електродної продукції ПрАТ «Український графіт» на рівень забруднень на довкілля з урахуванням розмірів санітарно-захисної зони встановлено, що у п'яти точках розрахункового майданчику спостерігається перевищення максимально разової гранично допустимої концентрації монооксиду вуглецю з врахуванням фону в 1,1–1,2 рази.

5. Відповідно до Класифікатора надзвичайних ситуацій ДК 019:2010 в Україні одним з підкласів НС техногенного характеру є НС, пов'язані з наявністю у навколишньому середовищі шкідливих (забруднюючих) і радіоактивних речовин понад ГДК. На прикладі підприємства ПрАТ «Український графіт» обґрунтовано, що перевищення нормативів викидів монооксиду вуглецю в атмосферне повітря є вагомою підставою для визначення надзвичайної ситуації техногенного характеру, а саме порушення нормальних умов життя та діяльності людей на окремій території чи об'єкті.

6. Проведено оцінку ризику економічних збитків унаслідок надзвичайних ситуацій в Україні по відношенню до об'єктів критичної інфраструктури. Результати оцінки засвідчили, що середній рівень ризику економічних збитків відмічається для НС унаслідок наявності у навколишньому середовищі шкідливих (забруднюючих) і радіоактивних речовин понад ГДК, НС унаслідок раптового руйнування будівель і споруд, гідрологічних НС поверхневих вод, а також НС, пов'язаних із пожежами в природних екологічних системах. В цілому це підтверджує важливість і актуальність

вирішення проблеми зниження забруднення атмосферного повітря від великих підприємств, що відносяться до об'єктів критичної інфраструктури.

7. Відзначено, що у контексті розгляду ПрАТ «Український графіт» як об'єкта критичної інфраструктури Запорізької області треба враховувати, що матриця ризику при визначенні економічних збитків і втрат для довкілля від надзвичайних ситуацій на регіональному рівні може дещо відрізнятися від розглянутої для держави в цілому, оскільки для умов техногенно навантажених регіонів України вплив природних загроз може бути змінений у бік збільшення впливу факторів техногенного характеру, пов'язаних з пожежами, вибухами, виробничими інцидентами на об'єктах критичної інфраструктури.

8. Розробка й упровадження заходів зі зниження ризиків виникнення НС різного походження на об'єктах критичної інфраструктури гальмується через відсутність на національному рівні державного органу, який є відповідальним за координацію дій існуючих державних систем захисту та кризового реагування у сфері захисту критичної інфраструктури. На сьогодні в державі відсутня єдина методологія проведення оцінки загроз і ризиків критичній інфраструктурі, що також ускладнює розробку заходів із запобігання та мінімізації негативних наслідків НС, можливих на території України, на об'єктах критичної інфраструктури.

9. Існуюча в країні система моніторингу загроз і зниження ризиків надзвичайних ситуацій різного походження не забезпечує проведення систематичних і обґрунтованих досліджень тенденцій та характеру змін основних джерел загроз екологічній безпеці держави та потребує кардинального удосконалення. Державна система захисту населення від катастроф природного та техногенного характеру потребує запровадження ризик-орієнтованого підходу для ефективного попередження катастроф різного характеру. Запропонований в роботі підхід до оцінки ризику має підвищити оперативність та обґрунтованість прийняття управлінських рішень щодо зниження ризику економічних збитків від НС різного походження на об'єктах критичної інфраструктури України, що на сьогодні уповільнено через неспроможність функціонування у повному обсязі Урядової інформаційно-аналітичної системи з надзвичайних ситуацій.

## РОЗДІЛ 4

### ВИЗНАЧЕННЯ МЕХАНІЗМУ УТВОРЕННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ В ПРОЦЕСАХ ВИПАЛЮВАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

#### **4.1 Визначення концентрації CO, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> та коефіцієнту надлишку повітря в димових газах печей випалювання**

На сьогодні промислове підприємство ПрАТ «Український графіт» (м. Запоріжжя) є провідним виробником вуглеграфітової продукції не лише в Україні, але й у світі. Продукція даного підприємства є невід'ємною складовою технологічних процесів виробництв металургійної, машинобудівної, хімічної промисловості та інших галузей виробництв. При цьому виробництва даного профілю характеризуються досить значним внеском у токсичні викиди в атмосферне повітря монооксиду вуглецю та летких смолистих речовин.

Вирішення проблеми викидів шляхом очищення та доочищення відхідних газових сумішей шляхом їх розсіювання за рахунок збільшення висоти джерела викидів на сьогодні малоефективні. Дані підходи застарілі, затратні і не відповідають сучасним принципам охорони навколишнього природного середовища, зокрема, принципам сталого розвитку суспільства в цілому.

Найвищий пріоритет на сьогодні мають підходи впровадження принципів більш чистих виробництв та впровадження ресурсоефективних технологій.

Дані підходи ґрунтуються на детальному вивченні існуючих виробництв та їх модернізації з метою максимального підвищення виходу продукції та зниження кількості викидів, скидів та твердих відходів. Тому на даному етапі досліджень було важливо детально проаналізувати процеси виробництва вуглеграфітової продукції та визначити головні причини утворення і розсіювання токсичних викидів.

Головні стадії виробництва приведені на рис. 1.1. Однією зі стадій електродного виробництва, де утворюються найбільші об'єми токсичних викидів, є термічна обробка вуглецевих «зелених» електродів в печах випалювання. Принцип роботи та

характеристика процесу обробки вуглецевих матеріалів у печах випалювання описані в підрозділі 1.1.1.

Результати проведених досліджень під склепінням камер №№ 14–23 печі випалювання № 10 та №№ 2–11 печі випалювання № 9 приведені в табл. 4.1, 4.2. Останні порядкові номери камер відповідають камерам, які були поставлені на випалювання до моменту початку вимірювань.

Вимірювання показали досить високі значення коефіцієнта надлишку повітря, що говорить про перевищення вмісту повітря в димових газах більш ніж в 3 рази в порівнянні з необхідним для спалювання газу (метану).

Концентрації кисню в продуктах згоряння досить високі в порівнянні з концентрацією кисню при звичайній практиці спалювання природного газу. Так при спалюванні природного газу в блокових пальниках (тобто пальниках з автоматичним регулюванням співвідношення «газ/повітря») коефіцієнти надлишку повітря не перевищують  $\alpha=1,1$ , а концентрація кисню в продуктах згоряння складає не більше 3 %.

Виміряні концентрації СО, отримані в димових трубах, показують перевищення гранично допустимого викиду монооксиду вуглецю на рівні 250 мг/м<sup>3</sup> [339], що вимагає пошуку дієвих рішень зі зниження утворення СО в процесі випалювання електродів (табл. 4.3).

Враховуючи також той факт, що в печі випалювання № 10 у порівнянні з результатами для печі № 9 спостерігаються значно вищі показники концентрації СО у димових газах, подальші дослідження щодо зниження вмісту монооксиду вуглецю проводили з використанням виміряних значень показників печі випалювання електродів № 10.

Результати експериментальних вимірювань концентрації монооксиду вуглецю наведені нижче у вигляді графіків (рис. 4.1, 4.2, 4.3) залежності концентрації СО від параметрів печі випалювання № 10.

Як видно з рисунків 4.1, 4.2, 4.3, виділення монооксиду вуглецю в значній мірі пов'язано із часом випалювання та температурою заготовок «зелених» електродів (табл. 4.4). Із приведених даних видно, що максимальне підвищення концентрації

Таблиця 4.1 – Зміна концентрації CO, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> та коефіцієнту надлишку повітря в димових газах печі випалювання заготовок електродів № 10 у залежності від температури в камері печі випалювання, температури заготовок та часу проведення кампанії випалювання

Камера печі випалювання заготовок електродів	Температура, °C	Температура заготовки, °C	Час проведення кампанії випалювання заготовок електродів, год	Коефіцієнт надлишку повітря $\alpha$	Концентрація CO, мг/м <sup>3</sup>	Концентрація O <sub>2</sub> , %	Концентрація CO <sub>2</sub> , %
23	125	72	12	3,68	-	15,3	3,23
22	283	140	52	3,68	3522	15,3	3,23
21	320	199	90	3,62	3708	15,2	3,29
20	380	278	150	3,56	3653	15,1	3,64
19	421	339	192	3,75	3206	15,4	3,17
18	456	389	224	4,12	1350	15,9	2,89
17	502	467	271	4,04	471	15,8	2,95
16	554	515	302	4,2	232	16	2,83
15	684	594	343	4,2	58	16	2,83
14	869	704	375	4,47	46	16,3	2,67

монооксиду вуглецю у димових газах зростає при температурах 300–400 °C при часі термообробки 100–200 годин із близько 400 годин загального терміну обробки. Слід відмітити, що в багатокамерних печах Рідгамера димовий газ рухається з попередньої гарячої до послідууючої більш холодної камери випалювання.

При цьому в димових газах, що подаються на підігрів заготовок електродів з пересипкою, вміст кисню сягає близько 14 %, вміст парів води складає 8 %, концентрація діоксиду вуглецю становить приблизно 3 %. За даних умов монооксид вуглецю може практично повністю окислюватись до діоксиду вуглецю. І тим не

Таблиця 4.2 – Зміна концентрації CO, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> та коефіцієнту надлишку повітря в димових газах печі випалювання заготовок електродів № 9 у залежності від температури в камері печі випалювання, температури заготовок та часу проведення кампанії випалювання

Камера печі випалювання заготовок електродів	Температура, °C	Температура заготовки, °C	Час проведення кампанії випалювання заготовок електродів, год	Коефіцієнт надлишку повітря $\alpha$	Концентрація CO, мг/м <sup>3</sup>	Концентрація O <sub>2</sub> , %	Концентрація CO <sub>2</sub> , %
11	216	72	12	3,68	-	15,3	3,23
10	303	140	52	3,39	1738	14,8	3,51
9	367	199	90	3,41	1903	14,7	3,57
8	429	278	150	3,96	2100	15,7	3,1
7	523	339	192	3,74	1005	15,5	3,24
6	627	389	224	3,63	590	15,1	3,37
5	759	467	271	3,55	174	14,9	3,44
4	869	515	302	3,23	155	14,5	3,74
3	910	594	343	3,13	58	14,4	3,21
2	1055	704	375	3,18	46	14,4	3,21

менше на виході з печі концентрація монооксиду вуглецю в окремих випадках сягає 3500–3700 мг/м<sup>3</sup>.

Отже, як було вже відзначено, однією зі стадій виробництва електродів є їх випалювання в печах до досягнення максимальної температури близько 1000 °C. Для запобігання деформації та окиснення випалюваних виробів їх пересипають зернистими матеріалами. Однак при цьому спостерігається утворення значної кількості CO. Тому завдання перетворення випалювання електродних виробів



Таблиця 4.3 – Визначені шляхом вимірювання концентрації СО у димових трубах печей випалювання № 10, 9

Піч випалювання	Гранично допустимий викид СО, мг/м <sup>3</sup>	Концентрація СО у димових трубах печей випалювання, мг/м <sup>3</sup>
№ 10 (джерело викиду 326)	250	1750
№ 9 (джерело викиду 347)	250	998,3

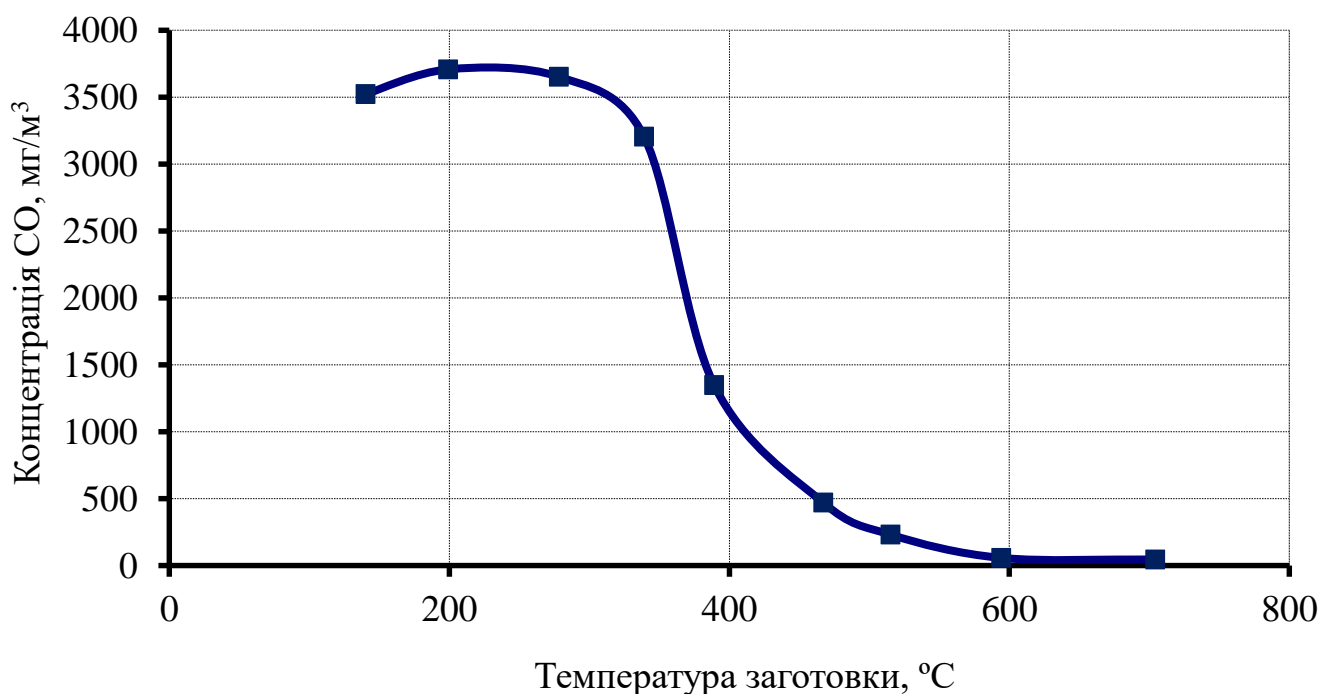


Рисунок 4.1 – Залежність концентрації монооксиду вуглецю в димових газах від температури заготовок електродів в печі № 10

в екологічно безпечну стадію електродного виробництва нерозривно пов'язане з визначенням ефективних шляхів зниження викидів СО. Для досягнення даної мети слід було оцінити вплив компонентів електродних заготовок і пересипки на утворення монооксиду вуглецю та смолистих речовин у газових викидах.

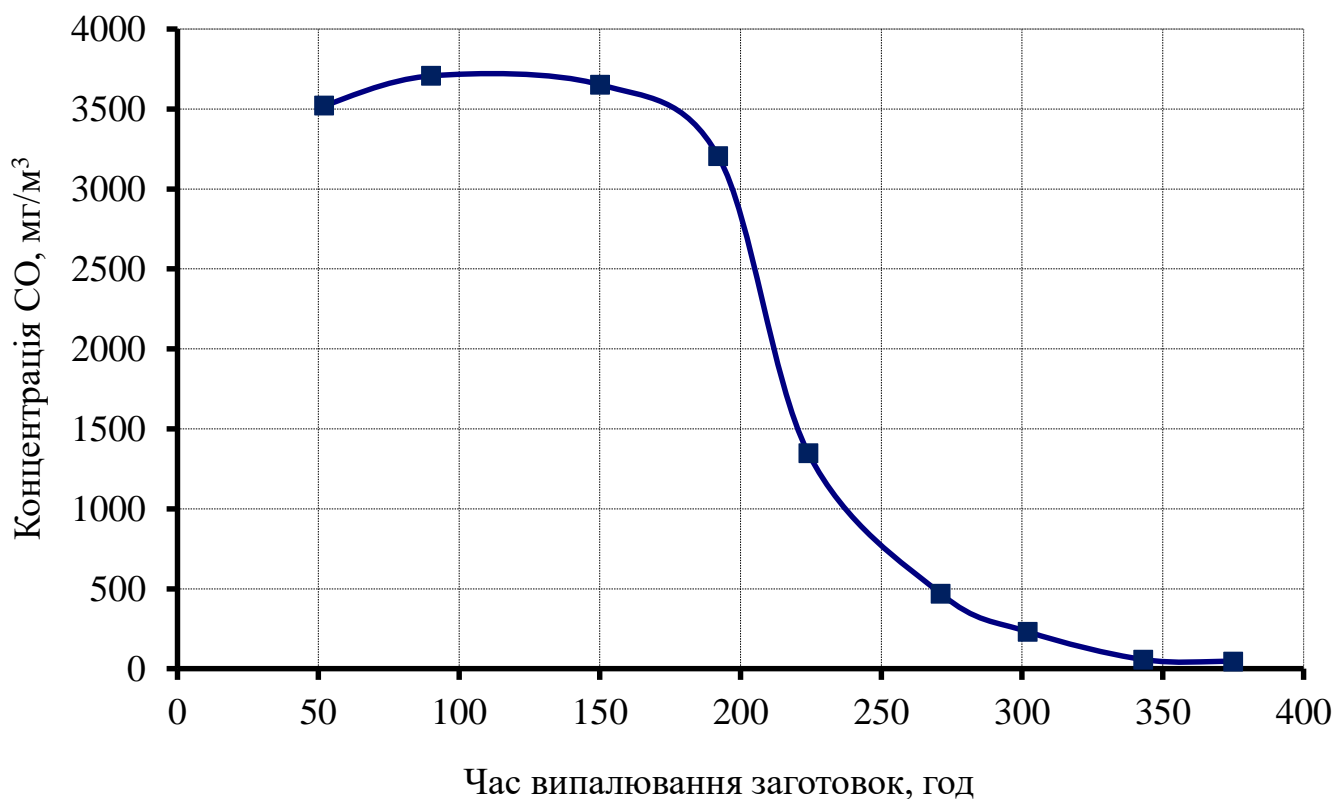


Рисунок 4.2 – Залежність концентрації монооксиду вуглецю в димових газах від часу проведення кампанії випалювання заготовок електродів в печі № 10

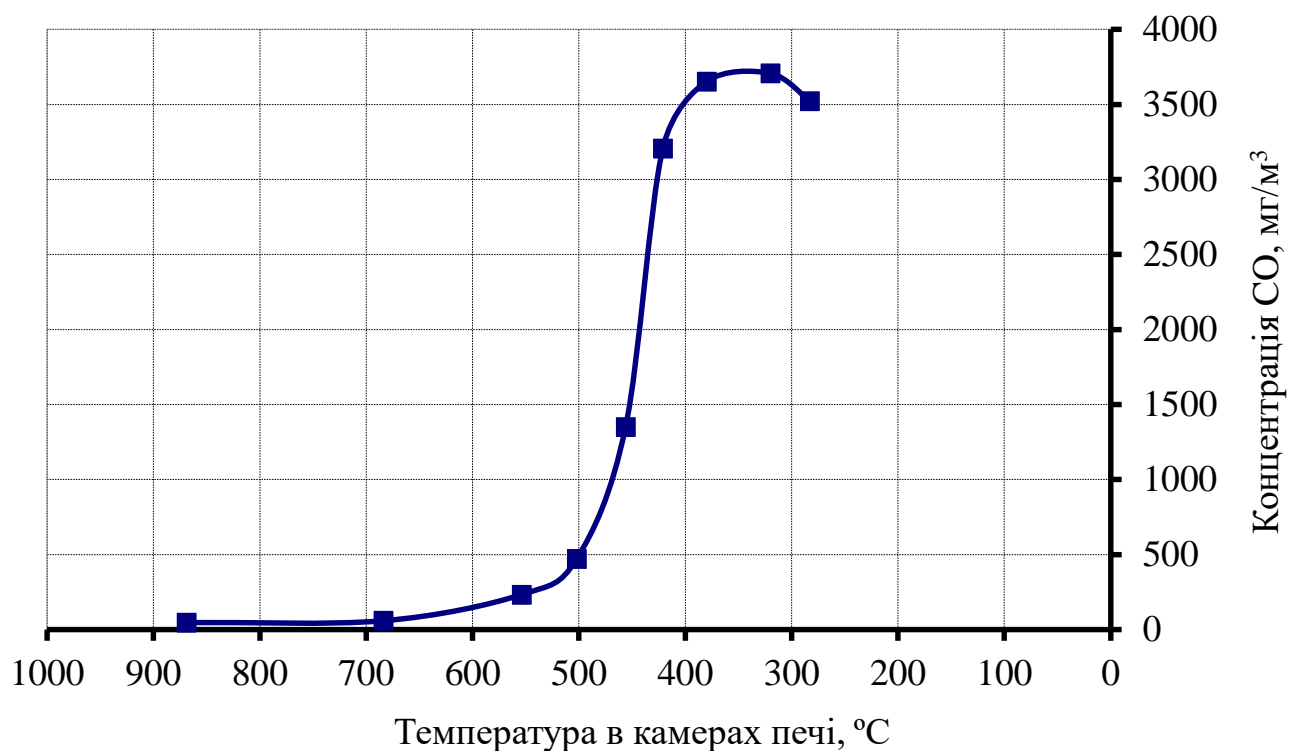


Рисунок 4.3 – Залежність концентрації монооксиду вуглецю в димових газах від температури в камерах печі випалювання заготовок електродів № 10

Таблиця 4.4 – Вплив температури в камерах печі, температури заготовок «зелених електродів» у димових газах печі випалювання № 10 з часом кампанії випалювання на утворення монооксиду вуглецю

t, годин	12	52	90	150	192	224	271	302	343	375
Температура в камерах печі, °C	125	283	320	380	421	456	502	554	684	869
Температура заготовки, °C	72	140	199	278	339	389	467	515	594	704
C <sub>CO</sub> , мг/м <sup>3</sup>	—	3522	3708	3653	3206	1350	471	232	58	46

#### 4.2 Визначення складу газових викидів печей випалювання електродів

Для визначення складу газових викидів печей випалювання спочатку необхідно було знайти загальний об'єм відхідних газів, що складаються з продуктів згоряння природного газу та газів, що утворюються при термічній обробці заготовок. Для розрахунку складу димових газів печей для випалювання використовувались дані, отримані на ПрАТ «Український графіт»:

- маса заготовок електродів (m) 80 т;
- витрата природного газу на нагрівання заготовок (Q) 170 м<sup>3</sup>/год;
- час обробки заготовок (τ) (тривалість циклу) 440 годин;
- вміст пеку в заготовках (w<sub>1</sub>) 14–16 %;
- втрата маси заготовок при їх термічній обробці (w<sub>2</sub>) 8 %;
- вміст СО у димових газах 3600 мг/м<sup>3</sup>;
- вміст О<sub>2</sub> у димових газах 14 %;
- вміст СО<sub>2</sub> у димових газах 3,4 %;
- вихід газу на 1 т коксівного пеку (v) 270 м<sup>3</sup>;
- вихід пірогенетичної вологи від коксівного пеку 0,3 %;
- кількість сконденсованої смоли від коксівного пеку (w<sub>3</sub>) 20 %;
- концентрація летких смолистих речовин у газах 1000–1500 мг/м<sup>3</sup>;
- маса пересипки (m<sub>зас</sub>) ≈ 50 т;
- втрата маси пересипки при термічній обробці (w<sub>4</sub>) 6 %;

- склад летких газів при коксуванні пеку (табл. 4.5):

Таблиця 4.5 – Склад летких газів при коксуванні пеку [341]

Склад летких газів	Вміст летких газів, %	Концентрація летких газів, кг/м <sup>3</sup>
CO	0,3	0,00375
H <sub>2</sub>	75,8	0,068068
CH <sub>4</sub>	12,7	0,091059
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,3	0,003783
N <sub>2</sub>	10,9	0,1363
Всього:	100	0,303

#### 4.2.1 Визначення коефіцієнта витрати атмосферного повітря $\alpha$

На першому етапі визначення коефіцієнта витрати атмосферного повітря  $\alpha$  необхідно було провести теоретичні обчислення необхідної кількості повітря, враховуючи склад вологого робочого газу [342] (табл. 4.6) та приймаючи  $\alpha = 1$ .

Таблиця 4.6 – Склад вологого робочого газу, %

CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Загалом:
93,0	1,2	0,7	0,4	0,2	0,2	3,0	1,0	100,0

Кількість сухого повітря розраховували наступним чином [342]:

$$L_0 = 0,0476 \cdot (2\text{CH}_4 + 3,5\text{C}_2\text{H}_6 + 5\text{C}_3\text{H}_8 + 6,5\text{C}_4\text{H}_{10} + 8\text{C}_5\text{H}_{12}) = 0,0476 \cdot (2 \cdot 93 + 3,5 \cdot 1,2 + 5 \cdot 0,7 + 6,5 \cdot 0,4 + 8 \cdot 0,2) = 9,42 \text{ м}^3/\text{м}^3.$$

При вологовмісті повітря  $d=10$  г/кг сухого повітря знаходили теоретично необхідну кількість атмосферного повітря з урахуванням його вологості [342]:

$$L_0' = 1,016 \cdot L_0 = 1,016 \cdot 9,42 = 9,57 \text{ м}^3/\text{м}^3.$$

Кількість  $\text{CO}_2$  та  $\text{H}_2\text{O}$  в продуктах згоряння при  $\alpha=1$  відповідав розрахункам [342]:

$$L \text{ CO}_2 = 0,01 \cdot (\text{CO}_2 + \text{CH}_4 + 2\text{C}_2\text{H}_6 + 3\text{C}_3\text{H}_8 + 4\text{C}_4\text{H}_{10} + 6\text{C}_5\text{H}_{12}) = 0,01 \cdot (0,2 + 93,0 + 2 \cdot 1,2 + 3 \cdot 0,7 + 4 \cdot 0,4 + 5 \cdot 0,2) = 1,003 \text{ м}^3/\text{м}^3,$$

$$L \text{ H}_2\text{O} = 0,01 \cdot (2\text{CH}_4 + 3\text{C}_2\text{H}_6 + 4\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{C}_4\text{H}_{10} + 6\text{C}_5\text{H}_{12}) = 0,01 \cdot (2 \cdot 93 + 3 \cdot 1,2 + 4 \cdot 0,7 + 5 \cdot 0,4 + 6 \cdot 0,2) = 1,956 \text{ м}^3/\text{м}^3,$$

де  $L \text{ CO}_2$  – кількість  $\text{CO}_2$  в продуктах згоряння,  $\text{м}^3/\text{м}^3$ ;  $L \text{ H}_2\text{O}$  – кількість  $\text{H}_2\text{O}$  в продуктах згоряння,  $\text{м}^3/\text{м}^3$ .

Коефіцієнт витрати повітря визначався наступним чином [342]:

$$\frac{0,21 \cdot (\alpha - 1) \cdot L_0}{L \text{ CO}_2 + L \text{ H}_2\text{O} + (0,01\text{N}_2 + 0,79 \cdot L_0' \cdot \alpha) + 0,21 \cdot (\alpha - 1) \cdot L_0} = \frac{0,21 \cdot (\alpha - 1) \cdot 9,42}{1,003 + 1,956 + (0,01 \cdot 3 + 0,79 \cdot 9,57 \cdot \alpha) + 0,21 \cdot (\alpha - 1) \cdot 9,42} = 0,14,$$

де  $0,21 \cdot (\alpha - 1) \cdot L_0$  – кількість кисню в димових газах,  $\text{м}^3/\text{м}^3$  [342],

$(0,01\text{N}_2 + 0,79 \cdot L_0' \cdot \alpha)$  – кількість  $\text{N}_2$  в продуктах згоряння,  $\text{м}^3/\text{м}^3$  [342].

Звідси знаходили  $\alpha = 3,23$ . Виходячи з цього, перераховану кількість газів у продуктах згоряння та їх відсотковий вміст без урахування газовиділення з коксівного пеку електродів представлено в табл. 4.7.

Таблиця 4.7 – Кількість та відсотковий вміст продуктів згоряння без урахування газовиділення з коксівного пеку електродів

Продукти згоряння	$\text{CO}_2$	$\text{O}_2$	$\text{N}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	Всього:
Кількість продуктів згоряння, $\text{м}^3/\text{м}^3$	1,003	4,41	24,14	2,598	32,15
Вміст, %	3,12	13,72	75,08	8,08	100

При тривалості повного циклу ( $\tau$ ) 440 год та витраті природного газу ( $Q$ ) 170 м<sup>3</sup>/год загальна витрата природного газу складала:

$$V_{\text{пр.газа}} = Q \cdot \tau = 170 \cdot 440 = 74800 \text{ м}^3.$$

Так як продуктів згоряння ( $V$ ) утворювалося в кількості 32,15 м<sup>3</sup> на 1 м<sup>3</sup> спаленого природного газу, то об'єм продуктів згоряння дорівнював:

$$V_c = V_{\text{пр.газа}} \cdot V = 74800 \cdot 32,15 = 2404820 \text{ м}^3.$$

#### 4.2.2 Оцінка впливу продуктів коксування пеку на склад димових газів

З огляду на те, що при початковій масі заготовок 80 т при втраті маси після термічної обробки 8 %, кількість летких сполук, виділених із заготовок, складає:

$$m_{\text{летких}} = m \cdot \omega_2 = 80 \cdot 0,08 = 6,4 \text{ т.}$$

Для оцінки впливу продуктів коксування пеку на склад відхідних газів було важливо розрахувати об'єм газів, що утворюються при термічній обробці заготовок.

Виходячи з того, що на 1 т пеку виділяється 270 м<sup>3</sup> газів, можна сказати, що, в цілому, при вмісті пеку в заготовках 15 % загальна об'єм виділених газів складає:

$$V_{\text{к.г.}} = m \cdot (w_1/100) \cdot v = 80 \cdot 0,15 \cdot 270 = 3240 \text{ м}^3.$$

Відповідно, маса газів при їх середній щільності ( $\rho$ ) 0,303 кг/м<sup>3</sup> [341] буде становити:

$$m_{\text{к.г.}} = \rho \cdot V_{\text{к.г.}} = 0,303 \cdot 3240 = 981,22 \text{ кг.}$$

Знаючи вихід смолистих речовин з тони пеку, що складає 20 %, можна підрахувати, що маса смолистих речовин складає:

$$m_{\text{смоли}} = m \cdot (w_1/100) \cdot (w_3/100) = 80 \cdot 0,15 \cdot 0,20 = 2,4 \text{ т} = 2400 \text{ кг.}$$

Загальний об'єм газів, враховуючи об'єм продуктів згоряння природного газу та газів, що утворюються під час коксування пеку, відповідає:

$$V = V_{\text{к.г}} + V_{\text{с}} = 3240 + 2404820 = 2408060 \text{ м}^3.$$

За різних концентрацій смолистих речовин у відхідних газах, маса виділених смолистих складає:

$$\text{за концентрації } 1000 \text{ мг/м}^3: m'_c = 1,0 \cdot 2408060 \cdot 10^{-3} = 2408,6 \text{ кг};$$

$$\text{за концентрації } 1500 \text{ мг/м}^3: m''_c = 1,5 \cdot 2408060 \cdot 10^{-3} = 3612,1 \text{ кг.}$$

З огляду на незначний об'єм газів, що виділяються при термічній обробці електродів, вміст основних компонентів димових газів зміниться мало (табл. 4.8):

$$[\text{CO}_2] = 3,12 \cdot 2404820 / 2408060 = 3,116 \text{ \%};$$

$$[\text{O}_2] = 13,72 \cdot 2404820 / 2408060 = 13,70 \text{ \%};$$

$$[\text{N}_2] = 75,08 \cdot 2404820 / 2408060 = 74,98 \text{ \%};$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 8,08 \cdot 2404820 / 2408060 = 8,07 \text{ \%}.$$

Таблиця 4.8 – Відсотковий вміст продуктів згоряння з урахуванням газовиділення з коксівного пеку електродів

Продукти згоряння	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Вміст, %	3,116	13,70	74,98	8,07

Виходячи з вмісту CO у фракції летких газів ( $\omega_{CO}$ ) 0,3 % (табл. 4.5) при їх середній густині ( $\rho_{CO}$ ) 0,00375 кг/м<sup>3</sup> [341], можна визначити вміст монооксиду вуглецю в димових газах. Тому кількість CO буде:

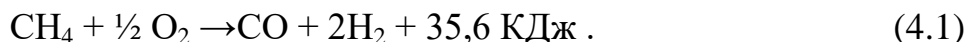
$$V_{CO} = (\omega_{CO}/100) \cdot V_{к.г.} = 0,003 \cdot 3240 = 9,72 \text{ м}^3;$$

$$m_{CO} = V_{CO} \cdot \rho_{CO} = 9,72 \cdot 0,00375 = 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ кг.}$$

Вміст CO у димових газах буде:

$$[CO]_1 = m_{CO} \cdot 10^6 / V = 3,7 \cdot 10^{-2} \cdot 10^6 / 2408060 = 0,015 \text{ мг/м}^3.$$

Реальні концентрації CO сягають близько 3600 мг/м<sup>3</sup>. Очевидно, що таке підвищення концентрації CO у димових газах відбувається за рахунок побічних реакцій. Відомо, що при взаємодії кисню з метаном при 830–1000 °С утворюється CO за реакцією [343]:



Це було б можливим, з огляду на значний надлишок повітря в продуктах згоряння. Однак в зонах з температурою > 519 °С вміст CO не перевищував 350 мг/дм<sup>3</sup>.

Відомо, що водяна пара взаємодіє з кристаликами графіту, які виносяться зі смолистими речовинами із пеку з утворенням монооксиду вуглецю:



У цілому, цей процес ендотермічний і проходить при підвищених температурах. Він може відбуватися як при взаємодії смолистих речовин з парами води, так і при взаємодії графіту з димовими газами.



Це припущення підтверджується тим, що втрата маси, розрахована по виділенню газів з пеку і смолистих речовин, повинна становити:

$$\Delta m_{\Pi} = m_{\text{к.г}} + m_{\text{смол}} = 981 + 2400 \text{ кг} = 3381 \text{ кг}.$$

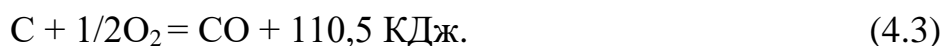
Реально втрата маси заготовок становить:

$$\Delta m_3 = m \cdot (w_2/100) = 80 \cdot 0,08 = 6,4 \text{ т} = 6400 \text{ кг}.$$

Тому можна припустити, що різниця маси – це втрата маси за рахунок окиснення графіту водою або киснем:

$$\Delta m = \Delta m_3 - \Delta m_{\Pi} = 6400 - 3381 = 3019 \text{ кг}.$$

З даної кількості графіту може утворитися СО за реакцією (4.2) або за реакцією (4.3):



При цьому реакція (4.3) екзотермічна. Ймовірно, що з огляду на високий вміст кисню в газовій суміші, ця реакція більш імовірна. Маса утвореного СО буде дорівнювати:

$$m'_{\text{CO}} = (\Delta m/M_{\text{C}}) \cdot M_{\text{CO}} = (3019/12) \cdot 28 = 7044 \text{ кг},$$

де  $M_{\text{C}}$ ,  $M_{\text{CO}}$  – молекулярна маса вуглецю та монооксиду вуглецю відповідно.

Це призведе до підвищення концентрації СО до:

$$[\text{CO}]_2 = m'_{\text{CO}} \cdot 10^6 / V = 7044 \cdot 10^6 / 2408060 = 2925 \text{ мг/м}^3.$$

Ця цифра близька до значень, отриманих при вимірюванні концентрації СО у продуктах згоряння ( $3600 \text{ мг/м}^3$ ). Решта – близько  $700 \text{ мг/м}^3$  СО, можливо, утворюється за рахунок окиснення сублімованої смоли. Ймовірно, що зі смолистими речовинами при високих температурах можлива сублімація мікрокристалів графіту.

Можливий варіант, при якому утворення СО відбувається за рахунок неповного окиснення смолистих речовин, які являють собою суміш поліциклічних вуглеводнів типу антрацену, фенантрени, карбазолу, що містять до 90 % вуглецю [341].

У цьому випадку при повній конверсії смолистих речовин, які містять масу вуглецю:

$$m_C = m_{\text{смол}} \cdot 0,9 = 2400 \cdot 0,9 = 2160 \text{ кг},$$

утворилася б відповідна маса СО, рівна:

$$m''_{\text{CO}} = M_{\text{CO}} \cdot m_C / M_C = 28 \cdot 2160 / 12 = 5040 \text{ кг}.$$

При цьому концентрація СО у димових газах збільшилася б до:

$$[\text{CO}]_3 = m''_{\text{CO}} \cdot 10^6 / V = 5040 \cdot 10^6 / 2408060 = 2093 \text{ мг/м}^3.$$

Очевидно, що навіть при повній конверсії смолистих речовин у СО, що малоймовірно, його концентрація досягала б тільки  $2093 \text{ мг/м}^3$ .

Але з огляду на те, що залишкова концентрація смолистих речовин у продуктах згоряння значна ( $1000\text{-}1500 \text{ мг/м}^3$ ) і близька до розрахункової ( $m_{\text{смол}} \cdot 10^6 / V = 2400 \cdot 10^6 / 2408060 = 997 \text{ мг/м}^3$ ), а втрата маси заготовок становить  $6400 \text{ кг}$ , з них тільки  $3381 \text{ кг}$  за рахунок дегазації, то можна припустити, що основна маса СО утворюється за рахунок часткового окиснення графіту киснем повітря. Найбільш імовірним процесом, який призводить до утворення СО у суміші газів, є окиснення пересипки повітрям або парами води по реакціях (4.2) і (4.3). При цьому, якщо врахувати, що за

весь цикл термообробки маса пересипки (50 т) знижується на 6 %, то маса окисненого вуглецю складе:

$$m_y = m_{\text{п}} \cdot (w_4/100) = 50 \cdot 0,06 = 3,0 \text{ т} = 3000 \text{ кг.}$$

Тоді маса утвореного монооксиду вуглецю відповідає значенню:

$$m'''_{\text{CO}} = (m_y/M_{\text{C}}) \cdot M_{\text{CO}} = (3000/12) \cdot 28 = 7000 \text{ кг.}$$

Це призведе до підвищення концентрації CO до:

$$[\text{CO}]_4 = m'''_{\text{CO}} \cdot 10^6/V = 7000 \cdot 10^6/2408060 = 2907 \text{ мг/м}^3.$$

Ймовірно, що частина утвореного CO буде окиснюватися киснем до CO<sub>2</sub>. Тому пояснити існуючий реально в суміші рівень концентрацій CO тільки окисненням пересипки не можна.

Можна припустити, що CO у відхідних газах утворюється як за рахунок часткового окиснення пересипки, так і за рахунок дегазації пеку в заготовках з викидом безпосередньо CO і мікрокристаликів графіту зі смолистими речовинами. Знизити концентрацію CO можна за рахунок його доокиснення киснем або парами води.

Перший процес описується реакцією:



Другий процес описується реакцією:



Даний процес проходить ефективно при температурі 230–260 °С при викори-

станні цинкхроммідного каталізатора або при температурі 370–440 °С при використанні залізохромового каталізатора [344].

Реакція (4.4) ефективно проходить при використанні каталізаторів окисних процесів. Це різноманітні суміші оксидів металів, нанесені на  $Al_2O_3$  або інший вогнетривкий матеріал.

З огляду на високу концентрацію кисню в продуктах згоряння і низьку концентрацію речовин, здатних до згоряння, вирішувати проблему утилізації СО можливо тільки за рахунок каталізаторів окиснення,

Як було сказано вище, концентрація смолистих речовин сягає 997 мг/м<sup>3</sup>. Виходячи зі складу газів, що утворюються під час коксування пеку, можна визначити концентрацію метану або водню відхідних газів. При загальному об'ємі газів, що утворюються з пеку 3240 м<sup>3</sup> і при вмісті в них метану 0,091059 кг/м<sup>3</sup>, загальна кількість метану складає:

$$mCH_4 = 3240 \cdot 0,091059 = 295 \text{ кг.}$$

Загальна кількість водню буде:

$$mH_2 = 3240 \cdot 0,068068 = 220 \text{ кг.}$$

Концентрація в газах метану і водню, утворена за рахунок дегазації пеку, відповідно становить:

$$[CH_4] = 295 \cdot 10^6 / 2408060 = 122,5 \text{ мг/м}^3;$$

$$[H_2] = 220 \cdot 10^6 / 2408060 = 91,4 \text{ мг/м}^3.$$

Інші компоненти, здатні до згоряння, знаходяться також у незначній кількості. З огляду на те, що концентрації горючих компонентів у відхідних газах дуже низькі, а також враховуючи, що концентрація кисню в суміші досягає 14 %, дану суміш

доцільно доокиснювати на каталізаторах, тому що для спалювання необхідна велика кількість природного газу для доведення температури до потрібного рівня.

Проведена оцінка впливу компонентів електродних заготовок і пересипки на утворення смолистих речовин і СО у газових викидах не дозволяє остаточно зробити висновок про проходження хімічних процесів, що призводять до утворення СО, і запропонувати реальні шляхи для зменшення його викиду. Тому актуальними подальшими дослідженнями були оцінка впливу температурного режиму і кінетичних факторів на вміст СО у відхідних газах [23].

#### **4.3 Оцінка впливу температурного режиму на утворення монооксиду вуглецю у димових газах**

Як було розраховано в підрозділі 4.2.2, на стадії термообробки втрата маси заготовок ( $\Delta m_{\text{заг}}$ ) складає 6,4 т. З однієї тони пеку виділяється 270 м<sup>3</sup> газів. Загальний об'єм виділених газів ( $V_{\text{к.г.}}$ ) становить 3240 м<sup>3</sup>. Маса газів ( $m_{\text{к.г.}}$ ) складає 0,981 т. Маса летких смолистих речовин ( $m_{\text{смол}}$ ) складає 2,4 т. Загальна втрата маси за рахунок виділення газів та смолистих ( $\Delta m_{\text{п}}$ ) становить 3,381 т. Маса окисненого вуглецю пересипки ( $m_y$ ) складає 3,0 т.

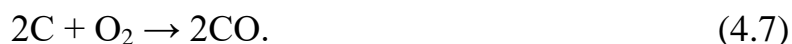
Очевидно, що втрата маси заготовок обумовлена виділенням газів і смолистих речовин при коксуванні пеку (3,381 т) та окисненням вуглецю. Втрати вуглецю за рахунок окиснення складають:

$$\Delta m = 6,4 - 3,381 = 3,019 \text{ т.}$$

Таким чином, у процесі термообробки загальна маса окисненого вуглецю складає:

$$M_{\text{заг}} = \Delta m + m_y = 3,019 + 3,000 = 6,019 \text{ т.}$$

З огляду на той факт, що в даному процесі коефіцієнт витрати повітря становить 3,23, а вміст кисню в димових газах досягає 14 %, можна сказати, що вуглець в даному випадку окиснюється за рахунок взаємодії з киснем:



Крім того, можлива взаємодія вуглецю з парами води за реакцією (4.2) або діоксидом вуглецю згідно:

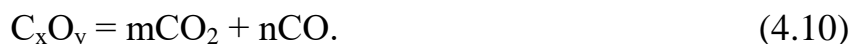


Схематично взаємодію твердого вуглецю з газами можна розбити на кілька послідовно протікаючих етапів. Першим з них є доставка окиснювача з газової фази до поверхні розділу фаз шляхом молекулярної і конвективної дифузії. Другий етап полягає у фізичній або хімічній адсорбції молекул окиснювача. Третій етап зводиться до взаємодії між адсорбованим окислювачем і поверхневими атомами вуглецю з утворенням продуктів реакції, також сорбованих на графіті. Нарешті, четвертий і п'ятий етапи являють собою десорбцію продуктів реакції і видалення (редифузії) їх у газову фазу.

При низьких температурах відбувається повільне окиснення вуглецю, при якому переважають сорбційні процеси. Сорбційний механізм взаємодії з киснем навіть для найменш активного вугілля (графіт, електродне вугілля, високотемпературний кокс) перестає грати роль при температурах 600–800 К (при взаємодії вуглецю з діоксидом вуглецю або водяною парою сорбційні явища впливають навіть при температурах 1000–1200 К) [341]. У міру підвищення хімічної активності вугілля і збільшення екзотермічного ефекту реакції спостерігається зниження значень максимальних температур, після досягнення яких роль сорбційних процесів значно скорочується.

При високих температурах велику роль відіграють гомогенний і напівгетерогенний процеси окиснення вуглецю (окиснення на молекулярному рівні в газовій фазі і окиснення зародків конденсованих частинок).

Відомо, що при взаємодії твердого вуглецю з киснем утворюються CO і CO<sub>2</sub>:

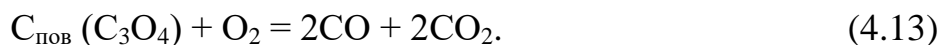


Співвідношення кількостей утворених CO і CO<sub>2</sub> залежить від складу і структури поверхневих сполук вуглецю з киснем.

Вважається, що найчастіше утворюється комплекс складу C<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. При суто термічному розкладанні вихід CO у два рази вищий, ніж CO<sub>2</sub>:



При розкладанні комплексу при взаємодії з киснем CO і CO<sub>2</sub> утворюються в рівних молярних кількостях:



У разі достатніх концентрацій кисню в димових газах (в даному процесі термообробки електродів димові гази містять 14 % кисню) швидше за все реалізується процес описаний реакцією (4.12), з утворенням CO і CO<sub>2</sub> у рівних молярних співвідношеннях.

Дослідами ряду науковців [343] встановлено, що в результаті реакції води з твердим вуглецем утворюється тільки CO і H<sub>2</sub>, при цьому в еквімолекулярних кількостях за реакцією (4.2). Енергія активації становить ту ж саму величину, що і для

реакції (4.8). Константа рівноваги реакції (4.2) досягає одиниці при температурі близько 950 К.

З діоксидом вуглецю твердий вуглець взаємодіє при високих температурах. Виявлено два ступені процесу взаємодії: перший у межах 1150–1250 К, другий – 1250–1600 К. Перший ступінь процесу проходить з утворенням адсорбованого поверхневого оксиду, в другій температурній області адсорбований оксид перетворюється в газоподібний. З огляду на рівень температур у процесі термообробки електродів, можна сказати, що взаємодія вуглецю з діоксидом вуглецю в даному випадку практично не відбувається і не впливає на процес утворення СО.

Більш вірогідними є процеси, описані реакціями (4.6, 4.7) або (4.11, 4.12, 4.13) і реакцією (4.8), тобто утворення монооксиду вуглецю за рахунок окиснення вуглецю киснем або водою.

Якщо процес утворення оксиду вуглецю відбувається за схемою, описаною реакціями (4.11) і (4.13), то при згорянні утворюється монооксид вуглецю в кількості:

$$M'_{CO} = 6,019 \cdot 2 \cdot 28 / 4 \cdot 12 = 7,022 \text{ т.}$$

Це призведе до підвищення концентрації монооксиду вуглецю в димових газах до:

$$[CO]' = 7,022 \cdot 10^9 / 2408060 = 2916 \text{ мг/м}^3.$$

У випадку окиснення вуглецю по реакції (4.2) маса утвореного монооксиду вуглецю буде:

$$M''_{CO} = 6,019 \cdot 28 / 12 = 14,044 \text{ т.}$$

У цьому випадку концентрація монооксиду вуглецю збільшується до:

$$[CO]'' = 14,044 \cdot 10^9 / 2408060 = 5832 \text{ мг/м}^3.$$



Якщо врахувати, що реальна концентрація монооксиду вуглецю сягає 3600 мг/м<sup>3</sup>, то можна сказати, що більш імовірним є окиснення вуглецю киснем, хоча можливість його взаємодії з парами води виключити не можна. Тим більше, що певна концентрація монооксиду вуглецю утворюється не тільки за рахунок окиснення вуглецю і утворення CO, а й подальшого окиснення монооксиду вуглецю до діоксиду.

В цілому, концентрація монооксиду вуглецю в димових газах на рівні 3600 мг/м<sup>3</sup> є досить високою, якщо враховувати, що концентрація кисню в цих газах досягає 14 %, а концентрація парів води – 8 %.

Ймовірно, це обумовлено тим, що згідно з теоретичними і експериментальними даними реакція монооксиду вуглецю з киснем у сухому середовищі проходить вкрай повільно або не проходить взагалі [343]:



Ці процеси теоретично можна виключити незалежно від того, є каталізатор чи ні, оскільки при їх протіканні порушується правило збереження спінів. Крім того, відомо, що реальні сухі суміші CO і O<sub>2</sub> характеризуються надзвичайно низькими швидкостями горіння або не можуть займатися взагалі, не дивлячись на те, що в присутності слідів вологи реакція (4.4) проходить з виділенням тепла.

Менш екзотермічною є реакція монооксиду вуглецю з водою (4.5). Хоча остання реакція протікає з помітною швидкістю в присутності твердого каталізатора, який відповідним чином деформує адсорбовані на ньому молекули газів. Як гомогенна, ця реакція проходить у присутності слідів кисню.

Однак, якщо виходити зі складу димових газів, які містять і кисень, і пари води в великому надлишку в порівнянні з концентрацією монооксиду вуглецю, то можна сказати, що мінімізуючим параметром у процесі окиснення монооксиду вуглецю до діоксиду є температура процесу.

У цьому випадку, якщо враховувати багаторазовий надлишок окиснювачів ( $O_2$  і  $H_2O$ ), процес окиснення можна розглядати як реакцію першого порядку по монооксиду вуглецю. Водень практично не впливає на швидкість реакції до температури 673 К. При більш високій температурі його вплив зростає, проте не досить значно через низьку концентрації водню внаслідок його окиснення киснем.

Із результатів аналізу складу димових газів залежно від температури заготовок і газів встановлено, що різке підвищення концентрації CO у димових газах відбувається при температурі заготовок 320–390 °С. Ймовірно, в цьому випадку відбувається дегазація адсорбованих заготовками і пересипкою газів (реакції (4.9), (4.11)) з виділенням CO і  $CO_2$  (реакції (4.12), (4.13)). Температура газової суміші при цьому знижується від 450 °С до 350 °С і нижче. Ймовірно, що рівень температури в даному випадку є недостатнім для ефективного окиснення монооксиду вуглецю.

Однак, якщо розглянути залежність констант рівноваги ряду реакцій від температури (рис. 4.4), то можна сказати, що рівновага процесів окиснення монооксиду вуглецю киснем (крива 3 рис. 4.4) і окиснення монооксиду вуглецю водою (крива 4 рис. 4.4) зсувається вправо при зниженні температури.

З іншого боку є дані [343], згідно з якими константа рівноваги ( $K_p$ ) для реакції водяної пари (4.5) зростає зі збільшенням температури в порядку, наведеному в табл. 4.9. Ці дані також говорять про зрушення рівноваги процесу вправо при зниженні температури.

Таким чином, з наведених даних видно, що діапазон температур 350–450 °С з точки зору рівноважного стану суміші достатній для значної конверсії монооксиду вуглецю в діоксид. Однак, в даному випадку нічого не можна сказати про кінетику процесу конверсії CO. Адже при малих швидкостях реакцій його окиснення при постійному зниженні температури димових газів значного скорочення концентрації CO не буде. Для більш повної оцінки можливості конверсії монооксиду вуглецю слід більш детально розглянути механізм його окиснення. При цьому слід враховувати наявність в газовій суміші як кисню так і парів води.

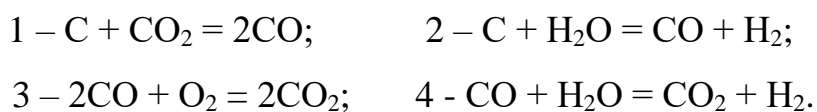
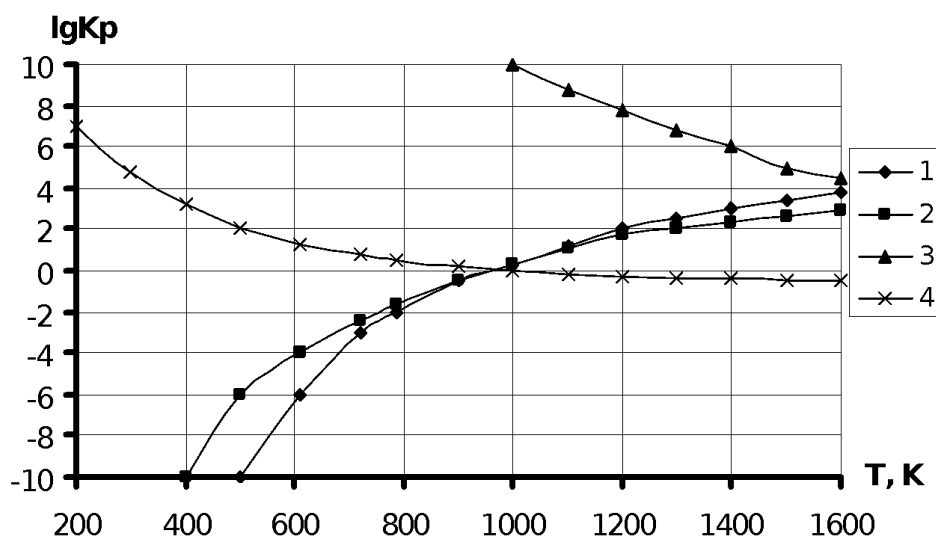


Рисунок 4.4 – Залежність констант рівноваги ряду реакцій від температури [343]

Таблиця 4.9 – Залежність константи рівноваги реакції водяної пари від температури

T, K	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000	2200	2400	2600	2800	3000
K <sub>p</sub>	0,04	0,24	0,71	1,4	2,19	3,06	3,8	4,55	5,21	5,78	6,22	6,59	6,92

Серед безлічі стадій радикального окиснення монооксиду вуглецю слід виділити найбільш важливі. До них слід віднести такі реакції:





Очевидно, що швидкість процесу окиснення монооксиду вуглецю буде залежати в основному від швидкості лімітуючої реакції в ряду (4.17) і (4.18).

Виходячи з даних, наведених в табл. 4.10, константи швидкості для різних бімолекулярних реакцій розраховувались за рівнянням Арреніуса:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}}, \quad (4.22)$$

де  $A$  – коефіцієнт;  $E_{\text{акт}}$  – енергія активації;  $R$  – універсальна газова постійна, рівна 8,31451 Дж/моль·К;  $T$  – температура, К.

Таблиця 4.10 – Константи швидкості бімолекулярних радикальних реакцій [343]

Реакції	$A \cdot 10^{-13}$ , см <sup>3</sup> /моль·с	$E_{\text{акт}}$ , кДж/моль	$T$ , К	$k$
$\dot{\text{O}}\text{H} + \text{CO} = \text{CO}_2 + \dot{\text{H}}$	0,71	32,2	300–1000	$2,34 \cdot 10^{-3} \exp(103100/RT)$
$\dot{\text{H}} + \text{O}_2 = \dot{\text{O}}\text{H} + \dot{\text{O}}$	22	68,95	300–1000 1000–2500	$19,7 \exp(-70000/RT)$ $13,1 \exp(-66550/RT)$
$\dot{\text{O}} + \text{H}_2 = \dot{\text{O}}\text{H} + \dot{\text{H}}$	1,1	39,3	300–2500	$2,96 \exp(-7840/RT)$
$\dot{\text{H}} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \dot{\text{O}}\text{H}$	5,0	83,74	300–2500	$4,73 \exp(-63450/RT)$

З огляду на те, що коефіцієнт  $A$  та енергія активації  $E_{\text{акт}}$  для реакцій в табл. 4.10 наведені для залежності  $\lg k = f(1/T)$ , то константи швидкості для реакцій (4.17) і (4.18) додатково розраховували за рівнянням:

$$k = A \cdot 10^{-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}}. \quad (4.23)$$

Значення додатково розрахованих констант швидкостей реакцій наведені в

табл. 4.11. Як видно з наведених значень констант, реакція (4.17) протікає досить швидко при температурах, більших 300 °С. Однак швидкість процесу окиснення монооксиду вуглецю в цілому, визначається його лімітуючою стадією – реакцією (4.18). Перебіг реакцій (4.16) і (4.17) без продуктів реакції (4.18) неможливий.

Таблиця 4.11 – Залежність констант швидкостей реакцій від температури

		Константа швидкості $k$ , $\text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$						
Температура, °С		300	350	400	450	500	550	600
Температура, К		573	623	673	723	773	823	873
Реакції	$\dot{\text{O}}\text{H} + \text{CO} = \text{CO}_2 + \dot{\text{H}}$	$1,51 \cdot 10^{12}$	$1,71 \cdot 10^{12}$	$1,9 \cdot 10^{12}$	$2,08 \cdot 10^{12}$	$2,25 \cdot 10^{12}$	$2,42 \cdot 10^{12}$	$2,57 \cdot 10^{12}$
	$\dot{\text{H}} + \text{O}_2 = \dot{\text{O}}\text{H} + \dot{\text{O}}$	$7,28 \cdot 10^{-1}$	$1,05 \cdot 10^1$	$1,03 \cdot 10^2$	$7,35 \cdot 10^2$	$4,05 \cdot 10^3$	$1,82 \cdot 10^4$	$6,89 \cdot 10^4$

Реакція (4.18) відповідно до розрахованих даних при температурі не вище 450 °С протікає недостатньо швидко, враховуючи низьку концентрацію CO і  $\text{H}_2$ . Швидкість реакції істотно зростає при температурі вище 500 °С.

Тому істотного зниження вмісту монооксиду вуглецю в суміші можна досягти при спалюванні частини газу в камері № 8(21) при досягненні в ній температури 500-550 °С, при температурі заготовки не вище 320–350 °С (рис. 4.5).

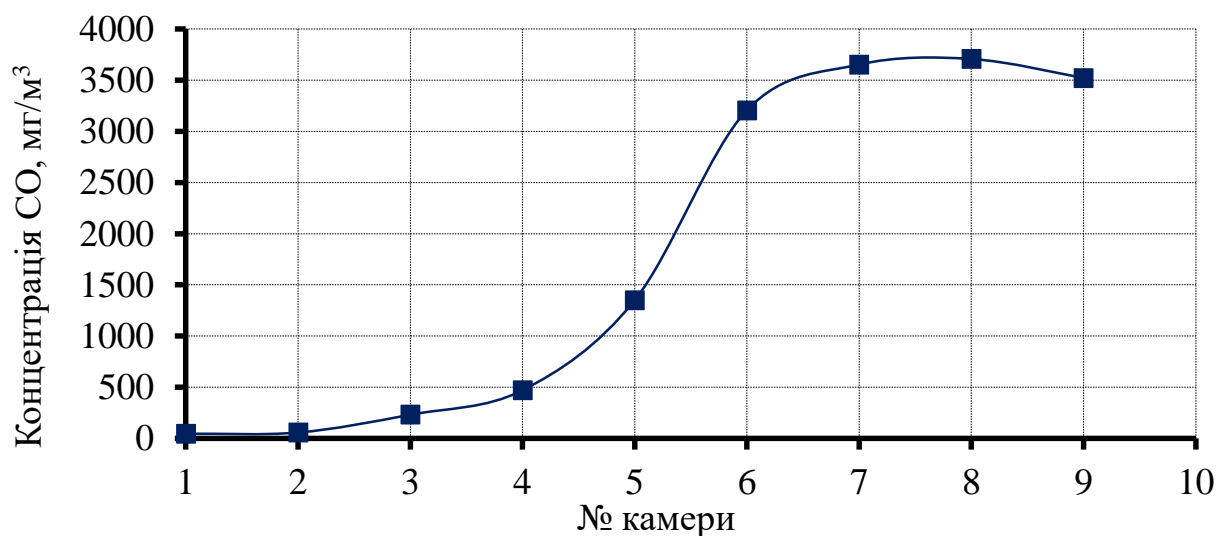


Рисунок 4.5 – Концентрація CO для камер №№1-10 (відповідно №№14-23 на виробництві) печі випалювання електродів № 10

Температура заготовок в камері № 7(20) повинна бути на рівні 380–390 °С. Це забезпечить виділення СО в камері № 7(20) внаслідок дегазації адсорбованих на заготовках і пересипці газів з наступним їх окисненням у камері № 8(21). Температура в камері № 9(22) повинна бути не вище 240–280 °С, щоб уникнути передчасної дегазації СО і СО<sub>2</sub> при їх десорбції з поверхні заготовок і пересипки. Для цього можлива подача води в камери № 8(21) і № 9(22). Дуже важливим аспектом у процесах окиснення монооксиду вуглецю є використання каталізаторів окиснення.

#### **4.4 Оцінка впливу кінетичних факторів на утворення монооксиду вуглецю в процесі випалювання електродів**

В підрозділі 4.3, що присвячений оцінці впливу температури на вміст монооксиду вуглецю в димових газах, було показано, що монооксид вуглецю, в основному, утворюється за рахунок реакцій взаємодії з вуглецем за схемами (4.11), (4.12), (4.13). При цьому при реалізації схеми (4.12) утворюється:

$$M'''_{\text{CO}} = 6,019 \cdot 2 \cdot 28 / 3 \cdot 12 = 9,363 \text{ т СО},$$

що призводить до підвищення концентрації СО до:

$$[\text{CO}]''' = 9,363 \cdot 10^9 / 2408060 = 3888 \text{ мг/м}^3.$$

Якщо реалізується схема (4.13), то утворюється 7,022 т СО, що обумовлює його концентрацію в димових газах на рівні 2916 мг/м<sup>3</sup>. Можливо, мають місце обидва процеси з переважною реалізацією процесу по реакції (4.12), тоді як виміряна концентрація СО дорівнює 3600 мг/м<sup>3</sup>.

При цьому при протіканні реакції (4.12) витрата кисню складає:

$$m_{\text{O}_2}^{(4.12)} = 2 \cdot 32 \cdot 6,019 / 3 \cdot 12 = 10,7 \text{ т}.$$

При реалізації реакції (4.13) витрата кисню складе:

$$m_{O_2}^{(4.13)} = 3 \cdot 32 \cdot 6,019 / 4 \cdot 12 = 12,04 \text{ т.}$$

В перерахунку на об'єм витрата кисню і повітря відповідно складе:

$$V_{O_2}^{(4.12)} = 22,4 \cdot 10,7 \cdot 10^6 / (32 \cdot 10^3) = 7490 \text{ м}^3;$$

$$V_{O_2}^{(4.13)} = 22,4 \cdot 12,04 \cdot 10^6 / (32 \cdot 10^3) = 8428 \text{ м}^3;$$

$$V_{\text{повітря}}^{(4.12)} = 100 \cdot 7490 / 21 = 35666 \text{ м}^3;$$

$$V_{\text{повітря}}^{(4.13)} = 100 \cdot 8428 / 21 = 40133 \text{ м}^3.$$

Очевидно, що повітря, яке заповнює пустоти в пересипці при завантаженні печей, для окиснення вуглецю буде явно недостатньо. При масі пересипки 50 т за даними ПрАТ «Український графіт» вона буде займати об'єм не більше 120 м<sup>3</sup>. Зрозуміло, що при цьому об'єм повітря не буде перевищувати 100 м<sup>3</sup>, та дійсно його не буде вистачати на окиснення 6,019 т вуглецю. В даному випадку окиснення вуглецю відбувається за рахунок контакту вуглецю з димовими газами. При цьому можливий виніс мікрокристалів вуглецю з поверхні електродів і часточок пересипки в газову фазу разом зі смолистими речовинами і газами, які виділяються при коксуванні пеку. Можливо також контактування димових газів безпосередньо з пересипкою та електродами.

У цілому реакції окиснення вуглецю можна записати сумарними рівняннями:



Тоді швидкості процесу можна описати формулами:

$$\nu^{(4.24)} = k^{(4.24)} \cdot C_C^3 \cdot C_{O_2}^2, \quad (4.26)$$

$$\nu^{(4.25)} = k^{(4.25)} \cdot C_C^4 \cdot C_{O_2}^3, \quad (4.27)$$

де  $k$  – константа швидкості реакції,  $\text{см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ ;  $C$  – концентрації компонентів реакції,  $\text{моль}/\text{см}^3$ .

При реалізації гетерогенного механізму швидкість окиснення вуглецю буде залежати від площі поверхні вуглецевого матеріалу, що контактує з газовим потоком. Враховуючи складний характер конвекції газів у матеріалі пересипки, розрахувати теоретично швидкість окиснення вуглецю доволі складно. Проте, враховуючи високий вміст кисню в димових газах (близько 14 %), значну масу пересипки та електродів, можливо припустити, що при високих температурах швидкість утворення монооксиду вуглецю буде достатньо високою. Враховуючи те, що максимальні концентрації монооксиду вуглецю в димових газах досягаються при температурах близько 400 °С, то можна сказати, що у даному діапазоні температур швидкість утворення монооксиду вуглецю максимальна при невисоких швидкостях його окиснення.

Також необхідно відзначити, що окиснення монооксиду вуглецю відбувається тільки в присутності води.

Однією з особливостей процесу згоряння монооксиду вуглецю є вплив водню і парів води на його швидкість. Як було показано раніше, основні закономірності окиснення монооксиду вуглецю можна пояснити на підставі реакцій взаємодії монооксиду вуглецю з гідроксил-радікалами (4.17).

У свою чергу гідроксил-радікали утворюються по реакціях радикалів  $\dot{H}$  і  $\dot{O}$  з молекулами  $H_2O$ , оскільки водяна пара поряд з воднем надає прискорюючу дію окисленню згідно (4.16), (4.18), (4.19).



Таким чином, необхідно оцінити роль наступного елементарного акту в процесі низькотемпературного згоряння вологого монооксиду вуглецю, а саме, утворення радикальних кисню і гідроксилу по реакції (4.18), яка є однією з лімітуючих стадій даного процесу в цілому.

Представивши цю реакцію як:



можна сказати, що швидкість реакції буде описана рівнянням:

$$\nu^{(4.28)} = k^{(4.28)} \cdot C_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}} \cdot C_{\text{O}_2}. \quad (4.29)$$

Виходячи з того, що вміст кисню в димових газах складає 14 %, об'єм димових газів становить  $2408060 \text{ м}^3$ , знаходимо масу та концентрацію кисню:

$$m_{\text{O}_2} = 32 \cdot 2408060 \cdot 10^3 \cdot 0,14/22,4 = 481612000 \text{ г},$$

$$[\text{O}_2] = 481612000/2408060 \cdot 10^3 = 0,2 \text{ г/дм}^3,$$

$$C_{\text{O}_2} = 0,2/32 = 0,00625 \text{ моль/дм}^3 = 6,25 \cdot 10^{-6} \text{ моль/см}^3.$$

Так як концентрація водню  $91,4 \text{ мг/м}^3$  (підрозділ 4.2.2), тоді:

$$C_{\text{H}_2} = 91,4 \cdot 10^{-3}/2 = 45,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/м}^3 = 45,7 \cdot 10^{-9} \text{ моль/см}^3.$$

Розраховані швидкості реакції (4.28) в залежності від температури представлено в таблиці 4.12.

З таблиці 4.12 видно, що швидкість реакції може збільшитися з зростанням

Таблиця 4.12 – Вплив температури на швидкість реакції  $1/2\text{H}_2 + \text{O}_2 = \dot{\text{O}}\text{H} + \dot{\text{O}}$ 

Температура, °C	300	350	400	450	500	550	600
Швидкість реакції, (моль/см <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> /с	$9,73 \cdot 10^{-10}$	$1,40 \cdot 10^{-8}$	$1,38 \cdot 10^{-7}$	$9,82 \cdot 10^{-7}$	$5,41 \cdot 10^{-6}$	$2,43 \cdot 10^{-5}$	$9,21 \cdot 10^{-5}$

концентрації водню на кілька порядків, що має теоретично привести до прискорення процесу окиснення монооксиду вуглецю.

З іншого боку, гідроксил-радікал може утворюватися за реакцією (4.19). Представивши цю реакцію як:



можна сказати, що швидкість реакції буде описана рівнянням:

$$\nu^{(4.30)} = k^{(4.30)} \cdot C_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (4.31)$$

З огляду на те, що вміст парів води в димових газах складає 8,07 %, об'єм димових газів – 2408060 м<sup>3</sup>, знаходимо масу води:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \cdot 2408060 \cdot 10^3 \cdot 0,0807 / 22,4 = 156158391 \text{ г},$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 156158391 / 2408060 \cdot 10^3 = 0,065 \text{ г/дм}^3,$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = 0,065 / 18 = 0,00361 \text{ моль/дм}^3 = 3,61 \cdot 10^{-6} \text{ моль/см}^3.$$

Розраховані константи швидкості і швидкості реакції (4.30) у залежності від температури представлено в таблиці 4.13.

Таблиця 4.13 – Вплив температури на швидкість реакції  $1/2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \dot{\text{O}}\text{H}$ 

Температура, К	573	623	673	723	773	823	873
Температура, °С	300	350	400	450	500	550	600
Константа швидкості, $\text{см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	$2,51 \cdot 10^{-5}$	$3,38 \cdot 10^{-3}$	$5,36 \cdot 10^{-2}$	$5,74 \cdot 10^{-1}$	4,67	$2,88 \cdot 10^1$	$1,44 \cdot 10^2$
Швидкість реакції, $(\text{моль}/\text{см}^3)^{1/2}/\text{с}$	$1,94 \cdot 10^{-14}$	$2,61 \cdot 10^{-12}$	$4,14 \cdot 10^{-11}$	$4,43 \cdot 10^{-10}$	$3,61 \cdot 10^{-9}$	$2,22 \cdot 10^{-8}$	$1,11 \cdot 10^{-7}$

Як видно з таблиці 4.13, швидкість даної реакції незначна навіть при високих температурах, так як константа швидкості досить низька.

Таким чином, з приведених реакцій видно, що реакція (4.19) проходить досить повільно і не може впливати на процес окиснення монооксиду вуглецю. Вірогідно, що сумарна швидкість реакції окиснення буде визначатися реакціями (4.17) і (4.18). Швидкість реакції (4.17) буде описана формулою:

$$v^{(4.17)} = k^{(4.17)} \cdot C_{\text{OH}} \cdot C_{\text{CO}} \quad (4.32)$$

При цьому константа швидкості для даної реакції достатньо висока (табл. 4.11). Як видно з наведених значень констант, реакція (4.17) протікає досить швидко при температурах, більших 300 °С. Однак швидкість процесу окиснення монооксиду вуглецю, в цілому, визначається його лімітуючою стадією – утворенням гідроксил-радікалів по реакціях (4.18), (4.19). Реакція (4.18) відповідно до розрахованих даних при температурі не вище 450 °С протікає недостатньо швидко, враховуючи низьку концентрацію CO і  $\text{H}_2$ . Швидкість реакції істотно зростає при температурі вище 500 °С (табл. 4.11). Швидкість реакції (4.19) незначна навіть при високих температурах (табл. 4.13).

Таким чином, можна зробити висновок, що окиснення монооксиду вуглецю може реалізуватися за рахунок реакцій (4.17) і (4.18). Інші паралельні реакції

протікають повільніше і мало впливають на швидкість процесу в цілому. З іншого боку, якщо враховувати константи швидкості, процес (4.18) є лімітуючим і саме він визначає швидкість процесу. Тому для прискорення процесів окиснення монооксиду вуглецю необхідне використання каталізаторів, які підвищують швидкість утворення гідроксил-радикалів і радикалів кисню. Утворення радикалів водню відбувається досить швидко при окисненні СО по реакції (4.17).

Отже, для збільшення швидкості реакції в даному випадку необхідне застосування каталізатора та збільшення вмісту водяної пари [24, 345].

Окрім того, для вирішення поставлених науково-технічних задач щодо захисту атмосферного повітря від забруднення монооксидом вуглецю необхідно було спочатку провести фізичне моделювання процесів термообробки вуглецевих матеріалів на створеній лабораторній установці та співставити результати з даними, отриманими при обстеженні параметрів роботи печей на підприємстві ПрАТ «Український графіт».

#### **Висновки до Розділу 4**

1. Шляхом експериментального дослідження стану печей випалювання електродного виробництва було визначено, що в димових газах, які подаються на підігрів заготовок електродів з пересипкою, на виході з печі концентрація монооксиду вуглецю в окремих випадках сягає  $3600 \text{ мг/м}^3$ . Хоча при цьому вміст кисню становить близько 14 %, вміст парів води складає 8 %, концентрація діоксиду вуглецю сягає 3 %, що цілком дає можливість практично повністю окиснюватись СО до  $\text{CO}_2$ .

2. Розраховані значення концентрації СО практично повністю підтверджують виміряні на виробництві концентрації монооксиду вуглецю в димових газах печей випалювання, утворення якого всебічно обґрунтовано частковим окисненням пересипки, а також дегазацією пеку в заготовках і окисненням сублімованих мікрокристаліків графіту зі смолистими речовинами.

3. Виходячи зі складу димових газів, які містять і кисень, і пари води в великому надлишку порівняно з концентрацією монооксиду вуглецю, можна сказати, що мінімізуючим параметром у процесі окиснення монооксиду вуглецю до діоксиду є

температура процесу. У цьому випадку, якщо враховувати багаторазовий надлишок окиснювачів ( $O_2$  і  $H_2O$ ), процес окиснення можна розглядати як реакцію першого порядку по монооксиду вуглецю.

4. За результатами аналізу складу димових газів залежно від температури заготовок і газів встановлено, що різке підвищення концентрації CO у димових газах відбувається при температурі заготовок 320–390 °C. Ймовірно, в цьому випадку відбувається дегазація адсорбованих заготовками і пересипкою газів ( $xC + y/2O_2 = C_xO_y$ ;  $3C + 2O_2 = C_3O_4$ ) з виділенням CO і  $CO_2$  ( $C_{\text{пов}}(C_3O_4) + O_2 = 2CO + 2CO_2$ ). Відповідний рівень температури в даному випадку є недостатнім для ефективного окиснення монооксиду вуглецю.

5. Встановлено, що окиснення монооксиду вуглецю може реалізуватися за рахунок реакцій радикального окиснення  $\dot{O}H + CO = CO_2 + \dot{H}$ ;  $\dot{H} + O_2 = \dot{O}H + \dot{O}$ . Інші паралельні реакції протікають повільніше і мало впливають на швидкість процесу в цілому. З іншого боку, якщо враховувати константи швидкості, процес  $\dot{H} + O_2 = \dot{O}H + \dot{O}$  є лімітуючим і саме він визначає швидкість процесу. Тому для прискорення процесів окиснення монооксиду вуглецю необхідне використання каталізаторів, які підвищують швидкість утворення гідроксил-радикалів і радикалів кисню, а також доцільно збільшувати вміст водяної пари.

## РОЗДІЛ 5

### ФІЗИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ВИПАЛЮВАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

Для розробки науково-технічних рішень зниження екологічних ризиків забруднення атмосферного повітря монооксидом вуглецю та смолистими речовинами підприємствами вуглеграфітового виробництва було проведено фізичне моделювання процесів термообробки вуглецевих матеріалів на створеній лабораторній установці. Необхідним кроком для впровадження заходів підвищення екологічної безпеки функціонування підприємств електродного виробництва було співставлення отриманих результатів з даними, одержаними при обстеженні параметрів роботи печей випалювання на ПрАТ «Український графіт».

#### **5.1 Визначення впливу температури, концентрації кисню в газовій фазі при термообробленні пересипки як різновиду вуглецевого матеріалу на склад газових викидів**

При визначенні впливу температури, концентрації кисню в газовій фазі при нагріванні пересипки на склад газових викидів у термокамеру установки завантажували близько 445 г пересипки та пропускали через неї газову суміш з витратою 131,4 дм<sup>3</sup>/годину при концентрації кисню 13–15 %, 98,4 дм<sup>3</sup>/годину при концентрації 15–16 % та 60 дм<sup>3</sup>/годину при концентрації 17–18 %. Про зміну концентрації монооксиду вуглецю в газовій суміші, яка проходила через термокамеру, можна судити по графіках, приведених на рис. 5.1.

У даному випадку слід відмітити, що в діапазоні температур 100–400 °С концентрація СО у газовій суміші була незначною і лише при температурах 250–400 °С поступово зростала до 125–250 мг/м<sup>3</sup> незалежно від концентрації кисню в газовій суміші. Надалі концентрація СО до температури 653 °С зростала швидше при концентрації кисню 13–15 %, а при вищих температурах – при концентрації кисню 15–16 %. Максимальна концентрація СО сягала 13025–18625 мг/м<sup>3</sup> при концентрації

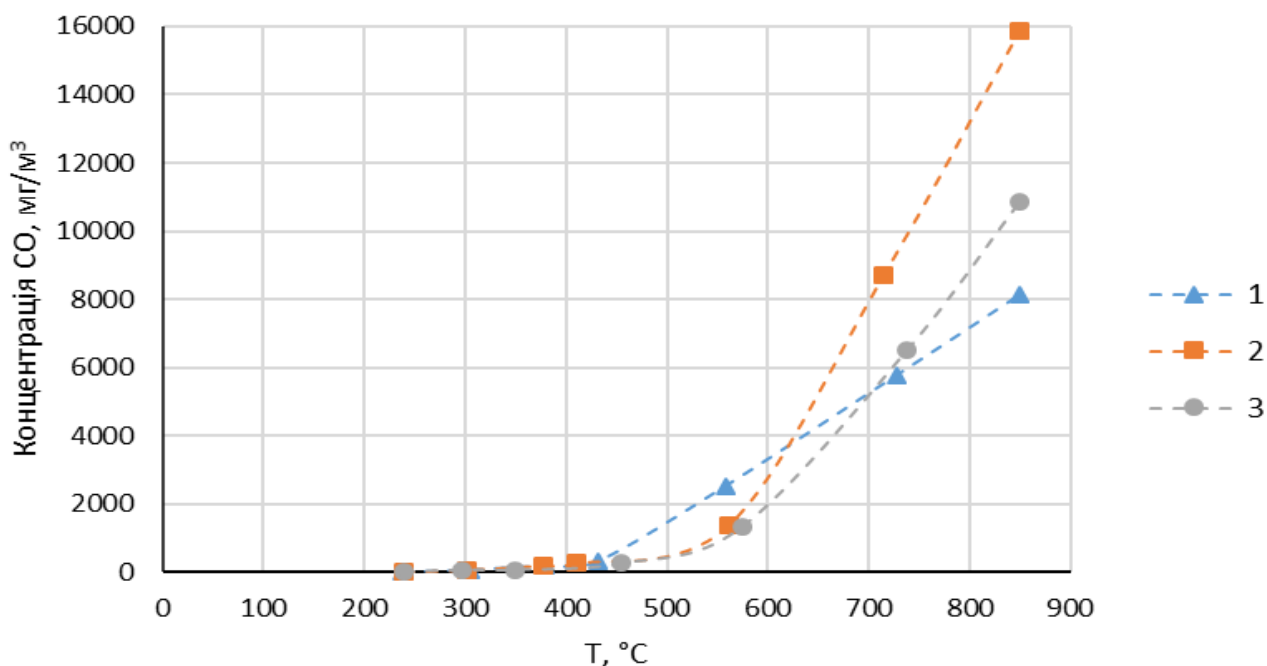


Рисунок 5.1 – Зміна максимальної концентрації монооксиду вуглецю з температурою в газовій суміші, пропущеній через термокамеру, завантажену пересипкою ( $m=431,4\text{--}445,0$  г) при витраті газів,  $\text{дм}^3/\text{годину}$ : 131,4 (1) ( $[\text{O}_2] = 13\text{--}15\%$ ); 98,4 (2) ( $[\text{O}_2] = 15\text{--}16\%$ ); 60,0 (3) ( $[\text{O}_2] = 17\text{--}18\%$ )

кисню 15–16 % та температурі більше 800 °C.

Крім вмісту монооксиду вуглецю при нагріванні пересипки контролювали концентрацію метану. Як видно з рис. 5.2, концентрація метану зростає із температурою. Концентрації метану при усіх використаних концентраціях кисню близькі між собою і при максимальній температурі сягають 450–650  $\text{мг}/\text{м}^3$ . Водень у газовій суміші при нагріванні пересипки практично відсутній, лише у деяких випадках були зафіксовані сліди водню.

Про зміну питомої кількості утвореного монооксиду вуглецю в газовій суміші, яка проходила через термокамеру, можна судити по графіках, приведених на рис. 5.3. Слід відмітити, що в діапазоні температур 100–400 °C питома кількість утвореного CO у газовій суміші була незначною і лише при температурі 400 °C становила 0,0553  $\text{мг}/(\text{г}\cdot\text{год})$  для газової суміші, що містить 13–15 % кисню, 0,0417  $\text{мг}/(\text{г}\cdot\text{год})$  при концентрації кисню 15–16 % і всього 0,0087  $\text{мг}/(\text{г}\cdot\text{год})$  при вмісті кисню 17–18 %. В

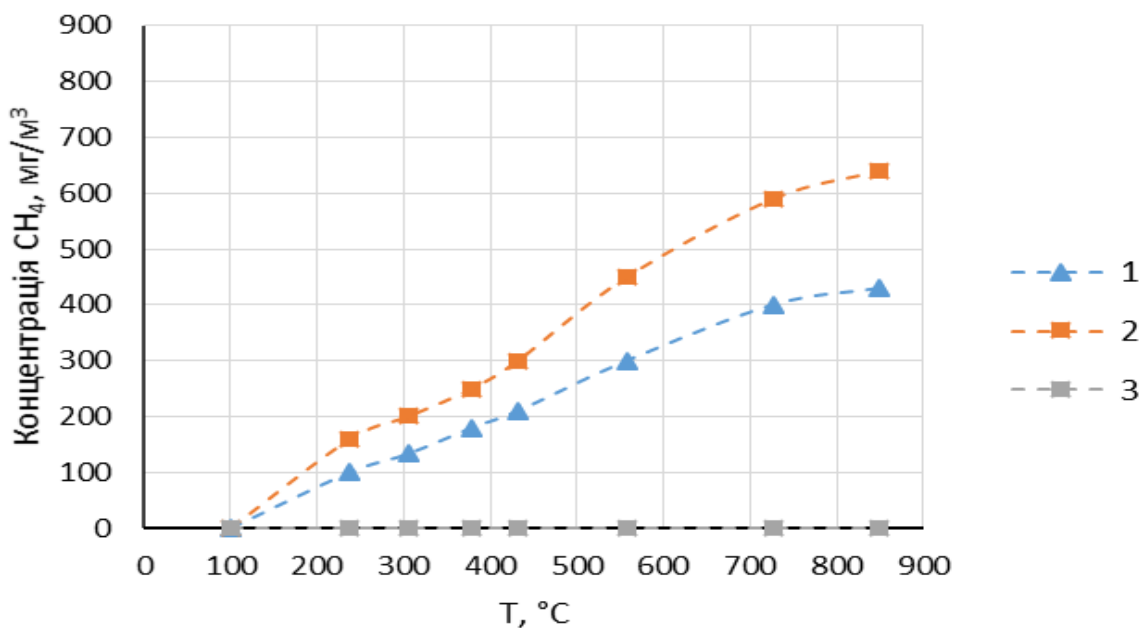


Рисунок 5.2 – Зміна концентрації метану в газівій суміші із температурою при пропусканні її через термокамеру, де розміщено пересипку (430,0–455,0 г) за концентрації кисню при витраті газів, дм<sup>3</sup>/годину: 131,4 (1) ([O<sub>2</sub>] = 13–15 %); 98,4 (2) ([O<sub>2</sub>] = 15–16 %); 60,0 (3) ([O<sub>2</sub>] = 17–18 %)

усіх випадках показник зростає із температурою і при 650–800 °C він збільшується до 1,2539 мг/(Г·год), 1,9796 мг/(Г·год) та 0,9040 мг/(Г·год) при зростанні вмісту кисню в газівій суміші від 13–15 % до 17–18 %, а при температурі 850 °C цей показник складає відповідно 2,400 мг/(Г·год), 3,6207 мг/(Г·год) та 1,5126 мг/(Г·год).

Втрата маси пересипки сягала 3,311, 2,295 та 1,947 % відповідно при вмісті кисню у газівій суміші 13–15 %, 15–16 % та 17–18 %. Як видно з результатів досліджень, з підвищенням концентрації кисню у газівій суміші втрата маси пересипки мінімальна.

Зниження втрати маси пересипки із підвищенням концентрації кисню можна пов'язати із зменшенням витрати газоповітряної суміші, що, в цілому, призвело до зменшення кількості пропущеного кисню. Так, при концентрації кисню 13–15 % витрата газу складала 131,4 дм<sup>3</sup>/годину, або за 7 годин – 919,8 дм<sup>3</sup>. З них 14 % або 128,772 дм<sup>3</sup> – це кисень. При концентрації кисню 15–16 % витрата газової суміші була



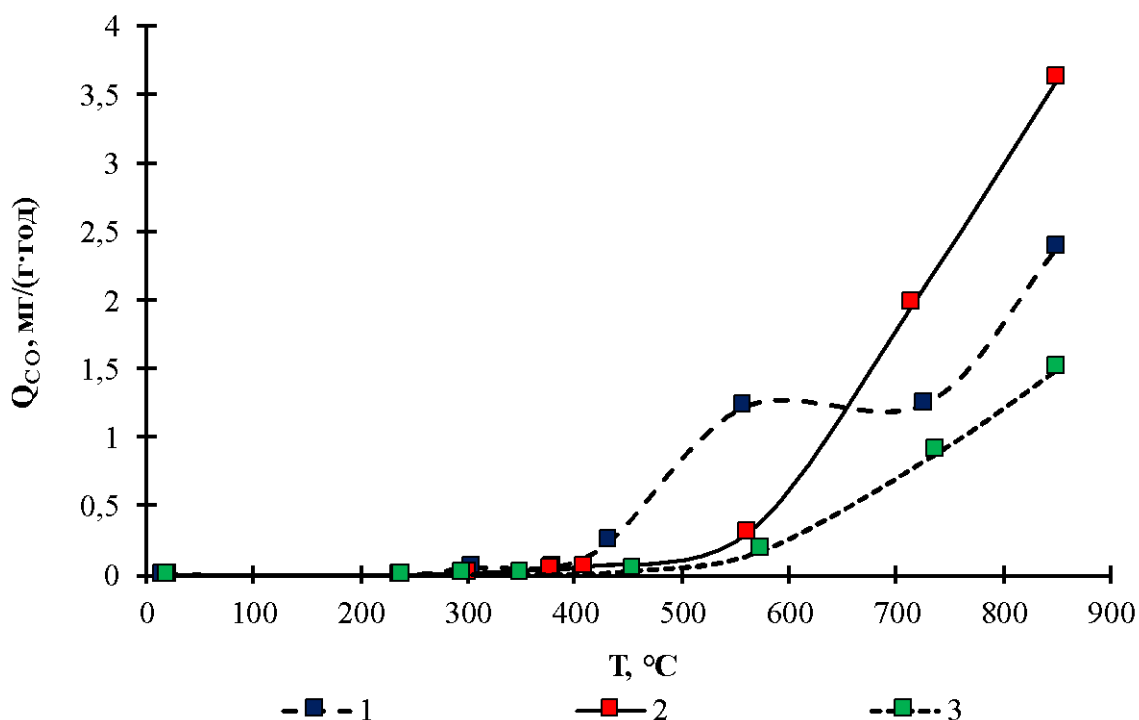


Рисунок 5.3 – Зміна питомої кількості монооксиду вуглецю, що утворюється з 1 г пересипки, в залежності від температури при витраті газової суміші, пропущеної через термокамеру,  $\text{дм}^3/\text{год}$ : 131,4 (1) ( $[\text{O}_2] = 13\text{--}15\%$ ); 98,4 (2) ( $[\text{O}_2] = 15\text{--}16\%$ ); 60,0 (3) ( $[\text{O}_2] = 17\text{--}18\%$ )

98,4  $\text{дм}^3/\text{годину}$ , або у цілому 688,8  $\text{дм}^3$  за 7 годин роботи, в тому числі кисню 106,76  $\text{дм}^3$ . При витраті газової суміші 60  $\text{дм}^3/\text{годину}$  кількість пропущеного кисню відповідно складе всього 73,5  $\text{дм}^3$ . Саме цим можна пояснити зменшення кількості утвореного монооксиду вуглецю при зниженні витрати газової суміші.

Очевидно, що з підвищенням концентрації кисню до 15–16 % питома кількість утвореного СО зростає із підвищенням температури. У цілому, за весь час нагрівання середній показник питомої кількості утвореного СО найвищий для концентрації кисню 15–16 % і сягає  $Q_{\text{CO}}^{\text{ср}} = 0,8610 \text{ мг}/(\text{г}\cdot\text{год})$ . Слід відмітити, що розрахована для печі випалювання на виробництві питома кількість монооксиду вуглецю, що утворюється на 1 г пересипки, за весь цикл обробки заготовок складає 0,12297  $\text{мг}/(\text{г}\cdot\text{год})$ . Можливо, порівняно невисоке значення питомої кількості утвореного монооксиду вуглецю пов'язане з тим, що димові гази містять до 8 % парів води, яка

пришвидшує окиснення СО за реакціями, приведеними в літературі [341], що забезпечує зниження його концентрації в газовій суміші.

Підсумовуючи результати експериментальних досліджень, можна сказати, що температурний діапазон, при якому в процесі випалювання з пересипки утворюється СО, суттєво відрізняється від даних рис. 4.3. Як видно з рис. 4.3, основна маса монооксиду вуглецю утворюється при температурі 320–390 °С. З отриманих даних фізичного моделювання видно, що реально монооксид вуглецю утворюється за температур, вищих 400 °С, що дає можливість окиснювати СО у присутності каталізаторів до  $\text{CO}_2$  та суттєво знижувати викиди монооксиду вуглецю.

При проведенні дослідження з підтриманням постійної витрати газової суміші при різних концентраціях кисню було визначено, що найнижча питома кількість монооксиду вуглецю у газових сумішах відмічена при концентрації кисню 14 % – 4,1191–6,0735 мг/(г·год), що відповідає концентрації СО на рівні 4875–7188 мг/м<sup>3</sup> (рис. 5.4). При підвищенні концентрації кисню до 15,5 % відмічена максимальна

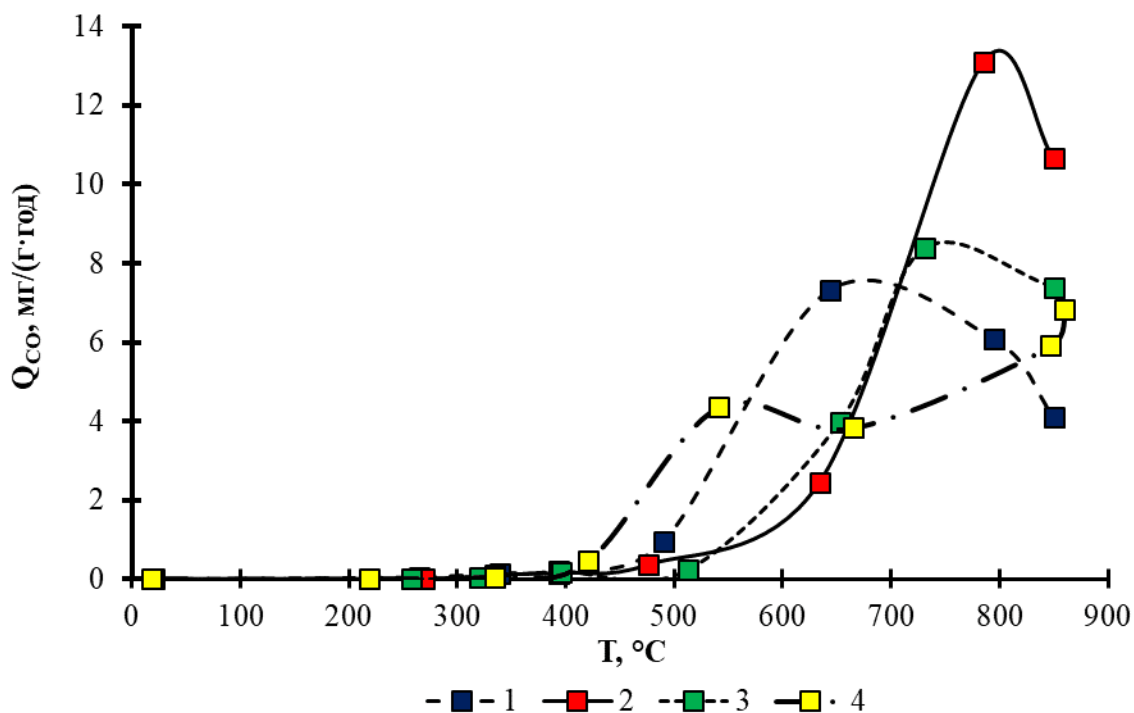


Рисунок 5.4 – Зміна питомої кількості монооксиду вуглецю, що утворюється з 1 г пересипки в залежності від температури при витраті газової суміші, пропущеної через термокамеру, дм<sup>3</sup>/год: 376 (1) ([O<sub>2</sub>] = 14,06 %); 350 (2) ([O<sub>2</sub>] = 15,50 %); 323 (3) ([O<sub>2</sub>] = 17,50 %); 350 (4) ([O<sub>2</sub>] = 20,95 %)

питома кількість утвореного CO – 10,6559–13,0915 мг/(г·год) при температурах 785–850 °С, що відповідає концентрації CO на рівні 13125–16125 мг/м<sup>3</sup>. При подальшому зростанні концентрації кисню в газовій суміші вміст монооксиду вуглецю в газах на виході з термокамери дещо знижується та при концентрації кисню 20,95 % питома кількість утвореного монооксиду вуглецю складає 5,9118–6,8470 мг/(г·год), що відповідає концентрації CO 6375–7375 мг/м<sup>3</sup>.

Дещо іншу картину по зміні концентрації монооксиду вуглецю та температури в залежності від часу нагрівання можна спостерігати на рис. 5.5.

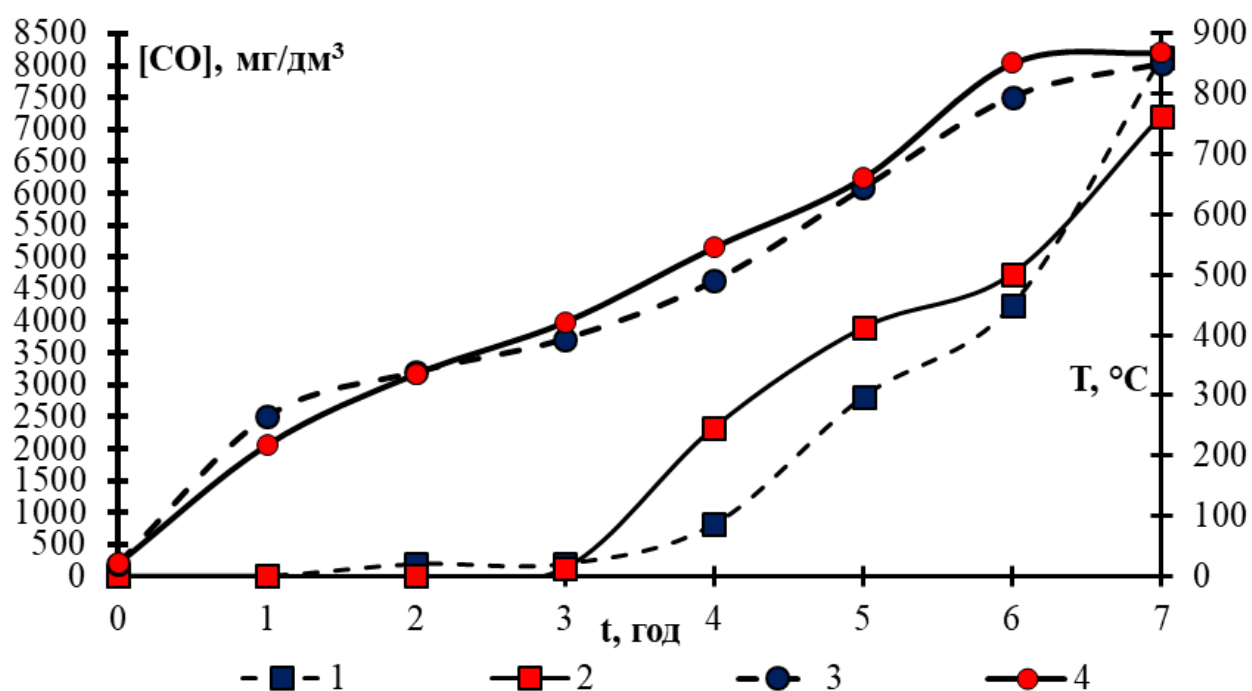


Рисунок 5.5 – Зміна максимальної концентрації монооксиду вуглецю в суміші газів (повітря та CO<sub>2</sub>) (1;2) після пропускання її через термокамеру, завантажену пересипкою, та температури вуглецевого завантаження (m=382–445 г) (3;4) від часу нагрівання при концентрації O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, %: 14,5/35,0 (1;3); 20,95–16,7/0,0–2,65 (2;4) при витраті газоповітряної суміші, дм<sup>3</sup>/годину: 376 (1;3), 588 (2;4)

Перед тим, як аналізувати дані по концентраціях монооксиду вуглецю у газовій суміші, слід відмітити, що об'ємна швидкість газу у виробничих умовах складає 0,004–0,006 год<sup>-1</sup>, у термокамері лабораторної установки – 0,0007–0,006 год<sup>-1</sup>. Є суттєва різниця в реалізованих процесах. Що стосується термокамери, то газовий

потік після неї практично одразу попадає в газоаналізатор при зниженні температури на 100–200 °С. На виробництві газовий потік для аналізу відбирається одразу з камери нагріву без суттєвого охолодження.

Як видно з рис. 5.5, при температурі до 450 °С немає суттєвого виділення монооксиду вуглецю при нагріванні пересипки. При подальшому нагріванні пересипки до 850 °С концентрація монооксиду вуглецю значно зростає.

Зміщення температур інтенсивного утворення монооксиду вуглецю у виробничих умовах в бік зниження температур в порівнянні із лабораторною установкою пояснюється значно повільнішим нагріванням вуглецевого матеріалу у виробничих умовах. Так, на виробництві температура електродів з пересипкою в середньому зростає на 2,75 °С за годину, температура в діапазоні 350–580 °С зростає на 1,15 °С за годину. В умовах використання лабораторної установки температура від 20 до 850–870 °С піднімається за 7 годин, тобто, приблизно на 120 °С за годину. Очевидно, що у виробничих умовах фрагменти вуглецевого матеріалу, леткі поліциклічні смоли, що здатні до легкого окиснення, окиснюються при тривалому нагріванні за більш низьких температур, ніж у лабораторній установці, де внаслідок швидкої зміни температури максимум утворення монооксиду вуглецю зсувається в область більш високих температур. При цьому для пересипки, загрузка якої становить 431,4–445,0 г, максимум досягається при температурі 850 °С на 7-ій годині нагрівання (рис. 5.6). При цьому за високих температур значна частина пересипки окиснюється до діоксиду вуглецю (табл. 5.1). При 600–850 °С кількість утвореного  $\text{CO}_2$  сягає приблизно 4,5 % при концентрації кисню 14 %, близько 2 % при вмісті кисню в газоповітряній суміші 15,5 % і порядку 1,5 % при концентрації кисню 17,5 %. Максимальні концентрації монооксиду вуглецю в даному діапазоні концентрацій складають  $61,71 \cdot 10^{-2}$  % при концентрації кисню 14 %,  $138,43 \cdot 10^{-2}$  % та  $96,05 \cdot 10^{-2}$  % при вмісті кисню 15,5 % і 17,5 % відповідно. Підвищення кількості окисненого СО при концентрації кисню 14 % пов'язано зі значним збільшенням витрати газоповітряної суміші.

Для оцінки впливу часу на процеси окиснення пересипки в термокамері

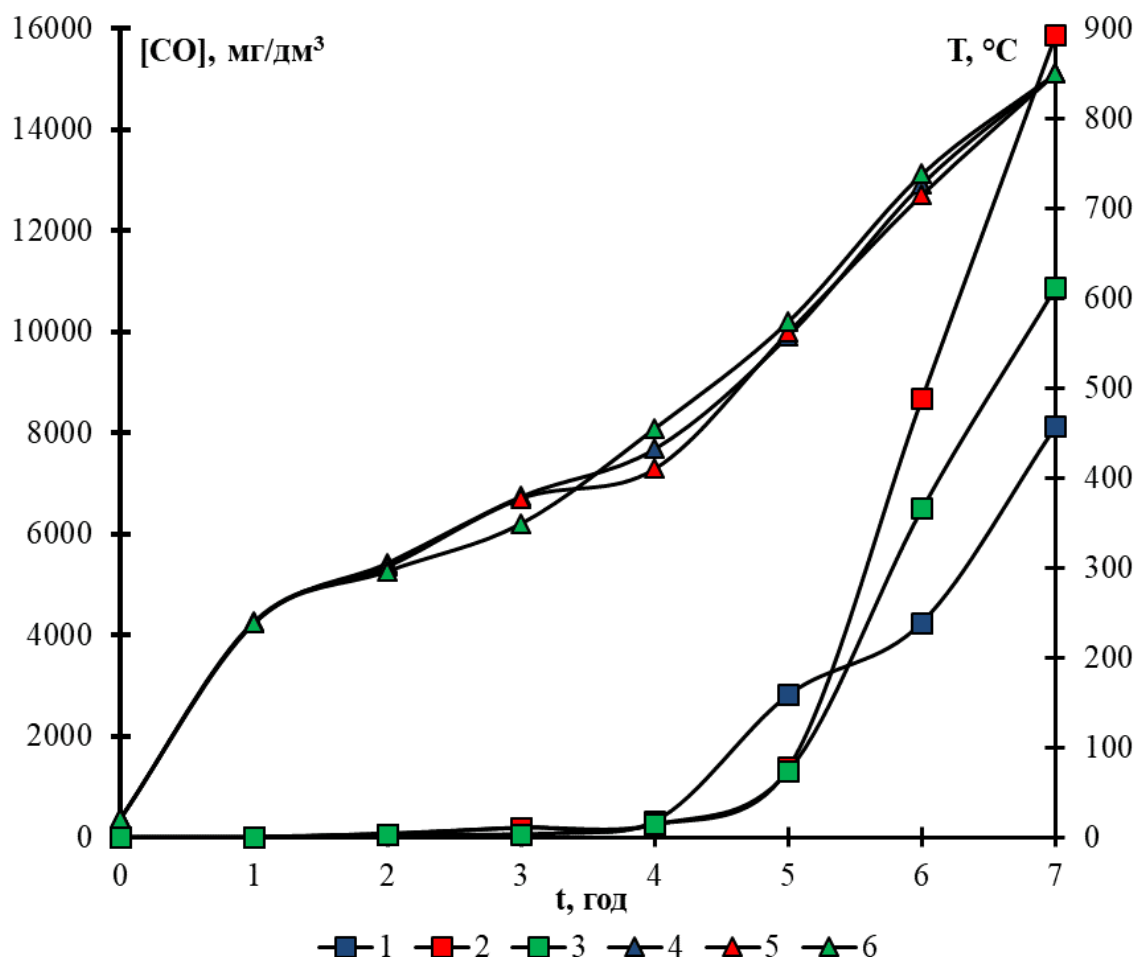


Рисунок 5.6 – Зміна середньої концентрації монооксиду вуглецю в суміші газів (повітря та  $\text{CO}_2$ ) (1;2;3) після пропускання її через термокамеру, завантажену пересипкою, та температури вуглецевого завантаження ( $m=431,4\text{--}445$  г) (4;5;6) від часу нагрівання при концентрації кисню, %: 13–15 (1;4); 15–16 (2;5); 17–18 (3;6) при витраті газоповітряної суміші,  $\text{дм}^3/\text{годину}$ : 131,4 (1;4); 98,4 (2;5), 60,0 (3;6)

лабораторної установки було проведено випробування в ізотермічних умовах (табл. 5.2, 5.3). У даному випадку було відмічено постійну концентрацію монооксиду вуглецю при температурах 500  $^{\circ}\text{C}$  при концентрації кисню на рівні 21 % та 400 і 500  $^{\circ}\text{C}$  при концентрації кисню 13,8 %. При цьому за даних умов концентрація  $\text{CO}$  не перевищувала 270  $\text{мг/м}^3$  (табл. 5.3). При температурах 600–800  $^{\circ}\text{C}$  та концентрації кисню 21 % на першій годині нагрівання концентрація  $\text{CO}$  складала 1667  $\text{мг/м}^3$  при 600  $^{\circ}\text{C}$ , 5958  $\text{мг/м}^3$  при 700  $^{\circ}\text{C}$ , 8125  $\text{мг/м}^3$  при 800  $^{\circ}\text{C}$ . На четвертій годині концентрація  $\text{CO}$  падає при 600, 700 та 800  $^{\circ}\text{C}$  (табл. 5.2). Подібну тенденцію спостерігали при 600 і 700  $^{\circ}\text{C}$  при концентрації кисню 14,28 %. Але при цьому

Таблиця 5.1 – Залежність температури в термокамері, концентрації CO, CO<sub>2</sub> від часу нагрівання пересипки при концентрації кисню в газовій суміші, %: 14,06 (1), 15,50 (2), 17,50 (3) при витраті газової суміші, дм<sup>3</sup>/год: 376 (1); 350 (2); 323 (3)

t, год	T, °C			[CO], мг/м <sup>3</sup> / [CO·10 <sup>2</sup> ], %			[CO <sub>2</sub> ], %		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
0	21	20	20	0/0	0/0	0/0	34,92	28,09	18,57
1	265	270	258	63/ 0,54	0/0	0/0	34,92	28,09	18,57
2	339	335	320	187/ 1,61	125/ 1,07	63/ 0,54	34,89	28,11	18,58
3	394	393	396	250/ 2,15	188/ 1,61	250/ 2,15	35,31	28,18	18,59
4	490	476	513	1125/ 9,66	438/ 3,76	313/ 2,69	35,52	28,41	18,85
5	644	634	653	5125/ 43,99	3000/ 25,75	5312/ 45,60	35,61	28,50	19,07
6	795	785	731	7188/ 61,71	16125/ 138,43	11188/ 96,05	36,26	29,12	19,77
7	850	850	850	4875/ 41,85	13125/ 112,67	9875/ 84,77	39,48	30,22	21,00

максимальна концентрація CO не перевищувала 3375 мг/м<sup>3</sup>, і за 4 години вона знижувалась до 2421 мг/м<sup>3</sup> (табл. 5.3).

Очевидно, що при зниженні швидкості підйому температури заготовок при концентрації кисню 13,8–14,4 % можна досягти дегазації заготовок при концентрації CO у газовій суміші на рівні 125–270 мг/м<sup>3</sup>.

Отже, на основі результатів фізичного моделювання процесів термообробки пересипки як виду вуглецевого матеріалу на створеній лабораторній установці можна дійти наступних висновків:

Таблиця 5.2 – Залежність концентрації кисню, діоксиду вуглецю та монооксиду вуглецю в газовій суміші від часу продування повітря через термокамеру з пересипкою ( $m=393,0-400,0$  г) при витраті повітря  $650 \text{ дм}^3/\text{год}$  за середньої температури в термокамері,  $^{\circ}\text{C}$ : 495 (1); 615 (2); 700 (3); 800 (4)

t, год	[O <sub>2</sub> ], % / [CO <sub>2</sub> ], %				[CO], мг/м <sup>3</sup> / [CO·10 <sup>2</sup> ], %			
	1	2	3	4	1	2	3	4
0,5	19,05/ 0,91	18,53/ 1,10	17,86/ 1,30	17,40/ 1,74	1011/ 8,68	1667/ 14,31	5958/ 51,15	8125/ 69,75
1	19,11/ 0,93	18,64/ 1,12	17,80/ 1,31	17,39/ 1,75	1014/ 8,71	1396/ 11,98	5117/ 43,93	7094/ 60,90
1,5	19,07/ 0,95	18,71/ 1,14	17,83/ 1,32	17,38/ 1,76	1012/ 8,69	1286/ 11,04	4659/ 39,99	6474/ 55,58
2	19,08/ 0,96	18,65/ 1,15	17,82/ 1,31	17,41/ 1,77	1010/ 8,67	1135/ 9,74	4200/ 36,06	5854/ 50,26
2,5	19,06/ 0,97	18,60/ 1,16	17,85/ 1,33	17,45/ 1,76	1015/ 8,71	1089/ 9,35	4034/ 34,63	5328/ 45,74
3	19,04/ 0,98	18,59/ 1,15	17,88/ 1,34	17,46/ 1,74	1020/ 8,76	1042/ 8,95	3867/ 33,20	4802/ 41,22
3,5	19,03/ 0,97	18,63/ 1,17	17,87/ 1,35	17,44/ 1,75	1050/ 9,01	1011/ 8,68	3800/ 32,62	4354/ 37,38
4	19,05/ 0,96	18,64/ 1,16	17,86/ 1,33	17,43/ 1,76	1081/ 9,28	979/ 8,40	3790/ 32,54	3906/ 33,53

1) в процесі термоокиснення пересипки при пропусканні газової суміші з вмістом кисню 13–15 %, 15–16 %, 17–18 % в межах температур до  $850^{\circ}\text{C}$  основна маса монооксиду вуглецю утворюється за температур  $500-850^{\circ}\text{C}$ ;

2) враховуючи, що монооксид вуглецю утворюється за температур, вищих  $400^{\circ}\text{C}$ , даний факт дає можливість окиснювати CO у присутності каталізаторів до CO<sub>2</sub> та суттєво знижувати викиди монооксиду вуглецю. При цьому найнижча

Таблиця 5.3 – Залежність концентрації кисню, діоксиду вуглецю та монооксиду вуглецю в газовій суміші від часу продування повітря через термокамеру з пересипкою ( $m=393,0-400,0$  г) за температури, °C; 400 (1); 500 (2); 600 (3); 700 (4) при витраті газової суміші;  $\text{дм}^3/\text{год}$ : 470 (1); 609 (2); 389 (3); 383 (4)

t, год	[O <sub>2</sub> ], % / [CO <sub>2</sub> ], %				[CO], $\text{мг}/\text{м}^3$ / [CO·10 <sup>2</sup> ], %			
	1	2	3	4	1	2	3	4
0,5	13,80/	13,80/	14,28/	14,28/	125/	191/	2750/	3375/
	34,41	34,11	31,83	30,84	1,07	1,64	23,61	28,97
1	13,81/	13,82/	14,27/	14,20/	125/	220/	2720/	3277/
	34,81	34,04	31,92	30,59	1,07	1,89	23,35	28,13
1,5	13,82/	13,81/	14,20/	14,10/	125/	250/	2240/	3121/
	33,05	34,22	31,51	29,85	1,07	2,15	19,23	26,79
2	13,80/	13,78/	14,15/	13,95/	125/	270/	1764/	2966/
	33,40	34,60	31,90	29,58	1,07	2,32	15,14	25,46
2,5	13,78/	13,77/	14,10/	13,97/	125/	270/	1642/	2798/
	33,86	34,65	30,93	29,60	1,07	2,32	14,10	24,02
3	13,75/	13,74/	14,11/	13,90/	125/	169/	1525/	2629/
	34,76	34,71	30,41	29,69	1,07	1,45	13,09	22,60
3,5	13,76/	13,75/	14,12/	13,88/	125/	265/	1321/	2525/
	34,82	34,80	30,42	29,59	1,07	2,28	11,34	21,68
4	13,74/	13,74/	14,15/	13,85/	78/	257/	1113/	2421/
	34,91	34,92	30,58	29,50	0,67	2,21	9,56	20,78

кількість монооксиду вуглецю у газових сумішах відмічена при концентрації кисню 14 %;

3) при зниженні швидкості підйому температури заготовок за концентрації кисню 13,8–14,4 % можна досягти дегазації заготовок з утворенням СО в газовій суміші з концентраціями на рівні 125–270  $\text{мг}/\text{м}^3$ .



## 5.2 Визначення впливу температури, концентрації кисню в газовій фазі при термообробленні пеку як різновиду вуглецевого матеріалу на склад газових викидів

У випадку нагрівання пеку наважкою 5,0 г у термокамері при пропусканні газової суміші з витратою 131,4, 98,4 та 60,0 дм<sup>3</sup>/годину при концентраціях кисню відповідно 13–15 %, 15–16 % та 17–18 % спостерігається значне виділення монооксиду вуглецю уже при температурі 341 °С при максимальній витраті газової суміші (рис. 5.7).

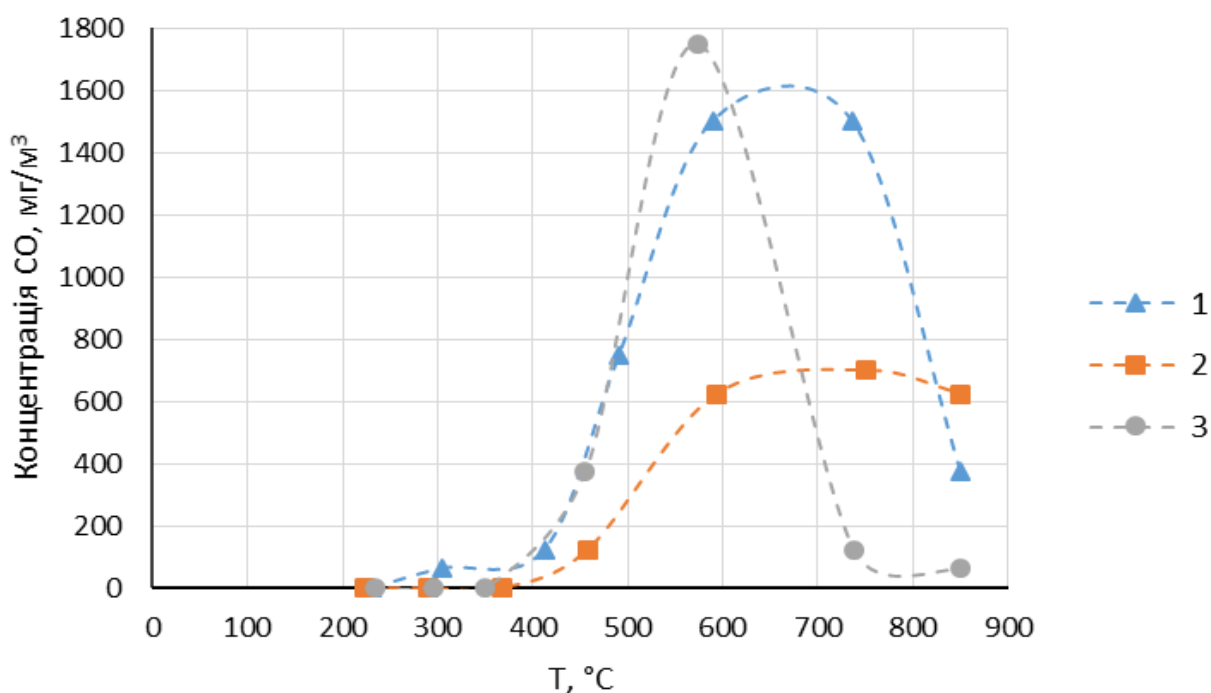


Рисунок 5.7 – Залежність максимальної концентрації монооксиду вуглецю від температури в газовій суміші після пропускання її через термокамеру, завантажену гранульованим пеком ( $m = 5,0$  г), при витраті газів, дм<sup>3</sup>/годину:

131,4 (1) ( $[O_2] = 13\text{--}15\%$ ); 98,4 (2) ( $[O_2] = 15\text{--}16\%$ ); 60,0 (3) ( $[O_2] = 17\text{--}18\%$ )

Пек є мультимером із вмістом вуглецю 50–55 % від органічної маси, який використовують для виробництва електродної маси в якості зв'язуючої речовини.

У даному випадку, крім концентрації кисню, на окиснення пеку впливає і інтенсивність пропускання повітря через термокамеру, яка суттєво зменшується від першого до третього випадку. Можливо, це пов'язано з частковим переходом

компонентів пеку в газову фазу, що сприяє підвищенню швидкості їх взаємодії з киснем з утворенням монооксиду вуглецю, а також з окисненням графітоподібних кристалів, які починають утворюватись у масі пеку внаслідок коалісценції за даної температури. При мінімальній витраті газової суміші виділення монооксиду вуглецю розпочалось при 416 °С, а при витраті газу 98,4 дм<sup>3</sup>/годину виділення газу розпочалось при 466 °С. Проте з досягненням температур, вищих 641–716 °С, концентрація СО у газовій суміші падає. У даному випадку, очевидно, швидкість окиснення монооксиду вуглецю до діоксиду вуглецю переважає швидкість його утворення, яка суттєво знижується при завершенні процесу утворення коксу підчас термообробки пеку.

Досить високих концентрацій метану було досягнуто при нагріванні пеку в термокамері. Основна його маса виділялась при температурах 379-665 °С (рис. 5.8).

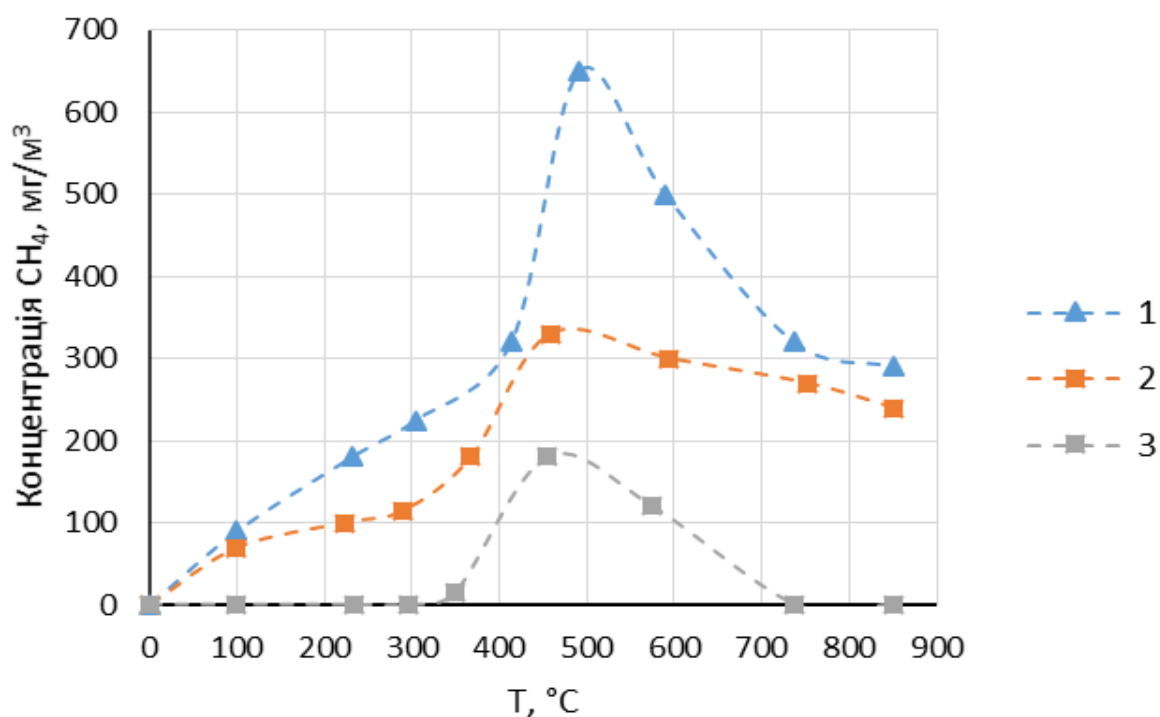


Рисунок 5.8 – Залежність концентрації метану від температури в газовій суміші після пропускання її через термокамеру, завантажену гранульованим пеком ( $m = 5,0$  г), при витраті газів, дм<sup>3</sup>/годину: 131,4 (1) ( $[O_2] = 13\text{--}15\%$ ); 98,4 (2) ( $[O_2] = 15\text{--}16\%$ ); 60,0 (3) ( $[O_2] = 17\text{--}18\%$ )

Водень у газовій суміші був присутній у незначних концентраціях. Це пов'язано з тим, що при високих температурах він взаємодіє з киснем з утворенням води або з монооксидом вуглецю з утворенням води та метану.

Для гранульованого пеку максимум концентрацій монооксиду вуглецю було досягнуто при температурі 570–720 °С на 5–6-й годині нагрівання (рис. 5.9). Порівняно із постійно зростаючою концентрацією СО при термообробці

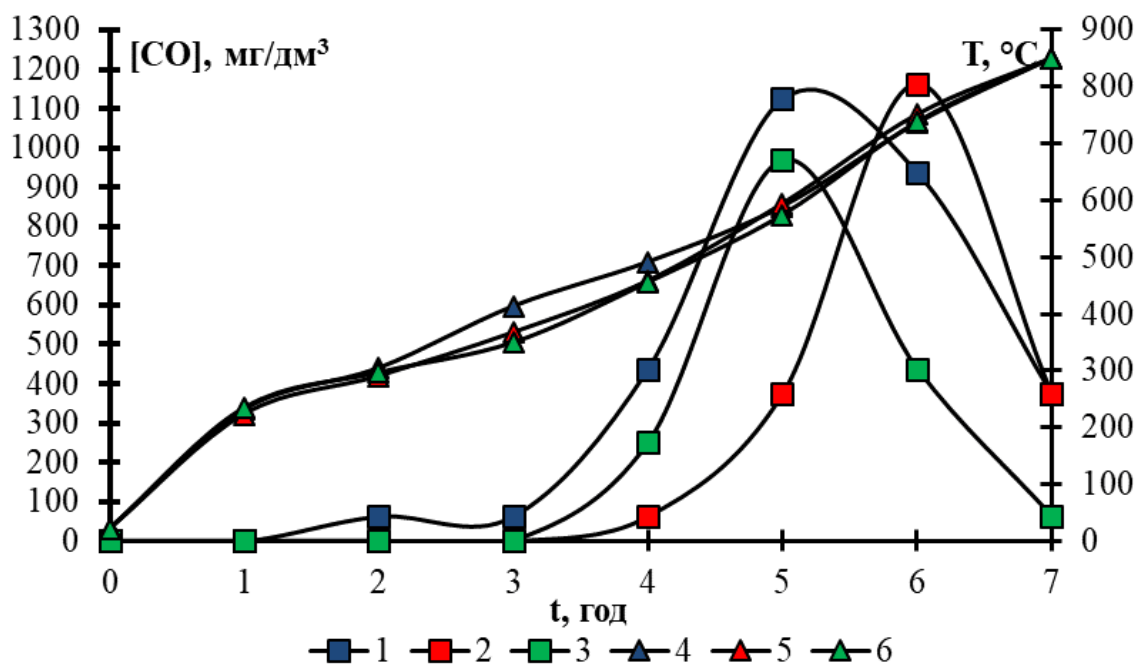


Рисунок 5.9 – Зміна середньої концентрації монооксиду вуглецю в суміші газів (повітря та  $\text{CO}_2$ ) (1;2;3) після пропускання її через термокамеру, завантажену пеком гранульованим, та температури вуглецевого завантаження ( $m=5,0$  г) (4;5;6) від часу нагрівання при концентрації кисню, %: 13-15 (1;4); 15-16 (2;5); 17-18 (3;6) при витраті газоповітряної суміші,  $\text{дм}^3/\text{годину}$ : 131,4 (1;4); 98,4 (2;5), 60,0 (3;6)

пересипки, можна зробити висновок про переважаючий вклад в процеси утворення монооксиду вуглецю в димових газах на виробництві вуглеграфітових виробів вуглецевого матеріалу пересипки.

Таким чином, у результаті фізичного моделювання процесів термообробки пеку як виду вуглецевого матеріалу на створеній лабораторній установці були отримані такі основні результати:

1) у процесі термоокиснення пеку при пропусканні газової суміші з вмістом кисню 13–15 %; 15–16 %; 17–18 % до температур 850 °С основна маса монооксиду вуглецю утворюється за температур 341–716 °С;

2) пек завдяки наявності великої кількості летких речовин забезпечує найвищу швидкість окиснення вуглецю, що утворюється в результаті піролізу з виділенням метану та монооксиду вуглецю, що суттєво за цим показником переважає пересипку;

3) швидкість окиснення монооксиду вуглецю до діоксиду вуглецю при температурах, вищих 570–720 °С, переважає швидкість утворення СО, яка суттєво знижується при завершенні процесу утворення коксу підчас термообробки пеку.

### **5.3 Визначення впливу температури, концентрації кисню в газовій фазі при термообробленні шихти як різновиду вуглецевого матеріалу на склад газових викидів**

Наступним етапом досліджень було визначення залежності складу газових викидів від температури та вмісту кисню при використанні в якості вуглецевого матеріалу шихти, що використовується для виробництва електродів, з витратою газової суміші 135,2, 131,4 та 98,4 дм<sup>3</sup>/годину при концентраціях кисню відповідно 13–15 %, 15–16 % та 17–18 %. При цьому наважка шихти сягала 450,0 г. У результаті досліджень було встановлено, що значне утворення монооксиду вуглецю спостерігалось при температурах, вищих 420–450 °С, і досягало максимальних значень при температурах 520–570 °С (рис. 5.10). При подальшому підвищенні температури концентрація монооксиду вуглецю у газовій суміші падає.

Що стосується утворення метану, то, як і в випадку використання пересипки в якості завантаження, концентрація метану зростає разом з температурою нагрівання шихти і змінюється при максимальній температурі в діапазоні 500–680 мг/м<sup>3</sup> (рис. 5.11). Водень в газовій суміші виділяється в незначних кількостях при нагріванні шихти до температури 600–700 °С. Концентрація його змінюється в діапазоні 4–67 мг/м<sup>3</sup>.

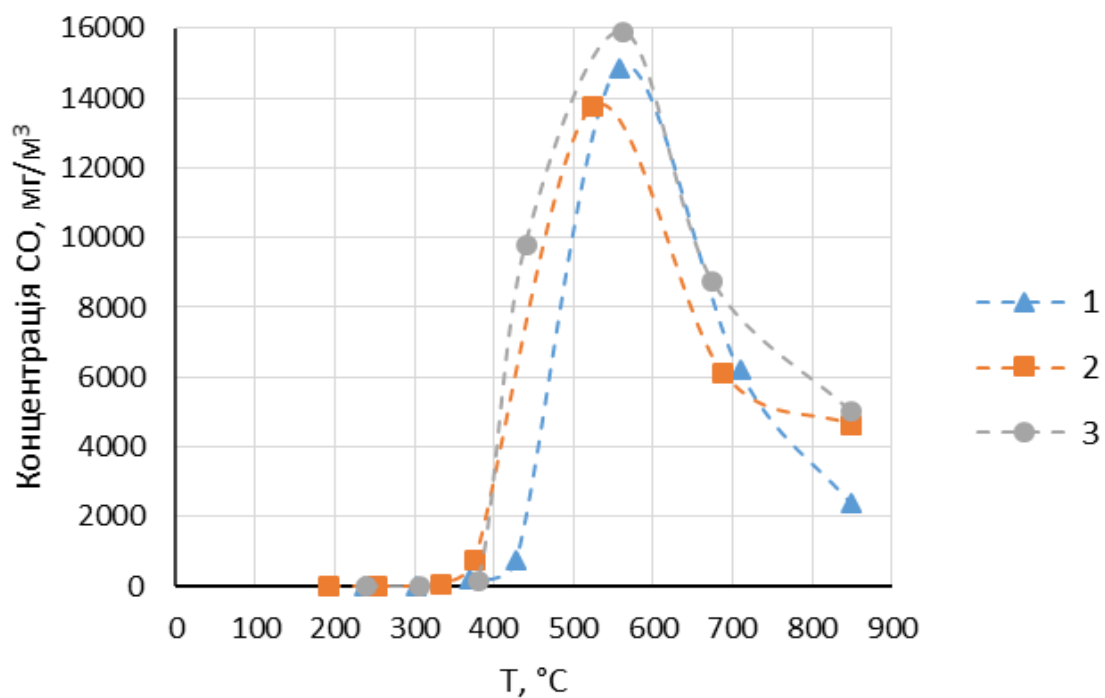


Рисунок 5.10 – Зміна максимальної концентрації монооксиду вуглецю в газовій суміші із температурою при пропусканні її через термокамеру із шихтою ( $m=450,0$  г) з витратою,  $\text{дм}^3/\text{годину}$ : 135,2 (1) ( $[\text{O}_2] = 13\text{--}15 \%$ ); 131,4 (2) ( $[\text{O}_2] = 15\text{--}16 \%$ ); 98,4 (3) ( $[\text{O}_2] = 17\text{--}18 \%$ )

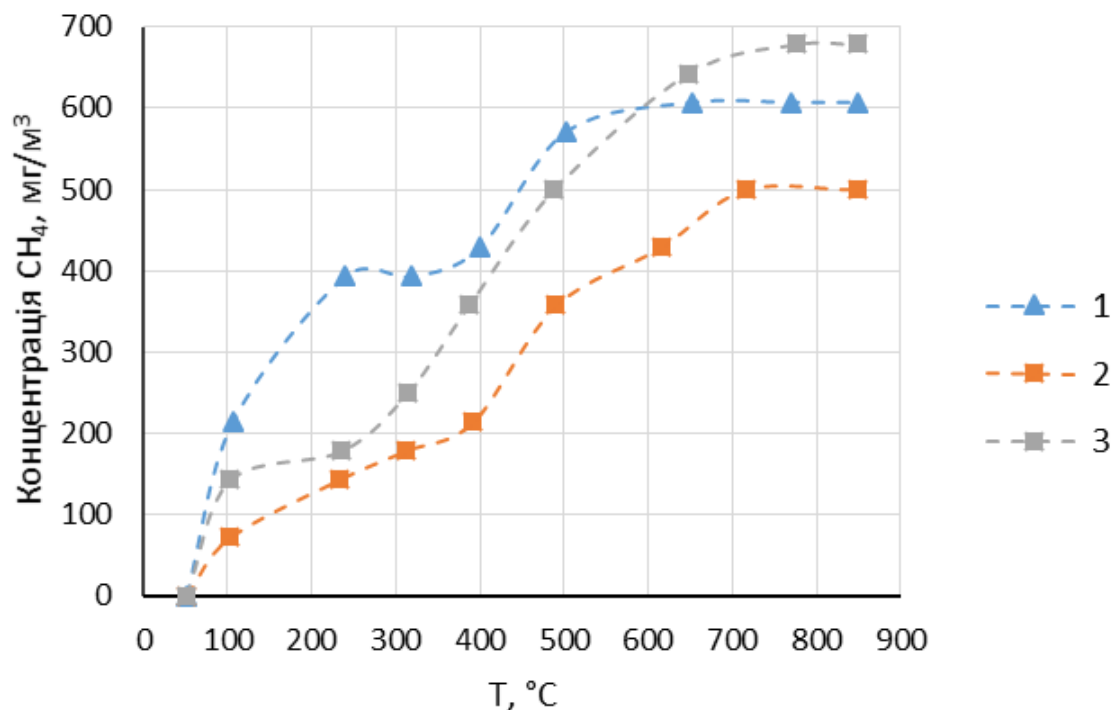


Рисунок 5.11 – Зміна концентрації метану в газовій суміші із температурою при пропусканні її через термокамеру із шихтою ( $m=450,0$  г) з витратою,  $\text{дм}^3/\text{годину}$ : 135,2 (1) ( $[\text{O}_2] = 13\text{--}15 \%$ ); 131,4 (2) ( $[\text{O}_2] = 15\text{--}16 \%$ ); 98,4 (3) ( $[\text{O}_2] = 17\text{--}18 \%$ )

Очевидно, досягнення максимуму виділення CO при концентраціях кисню 13-18 % на 5-ій годині нагрівання обумовлене стійкістю пресованої заготовки до окиснення (рис. 5.12).

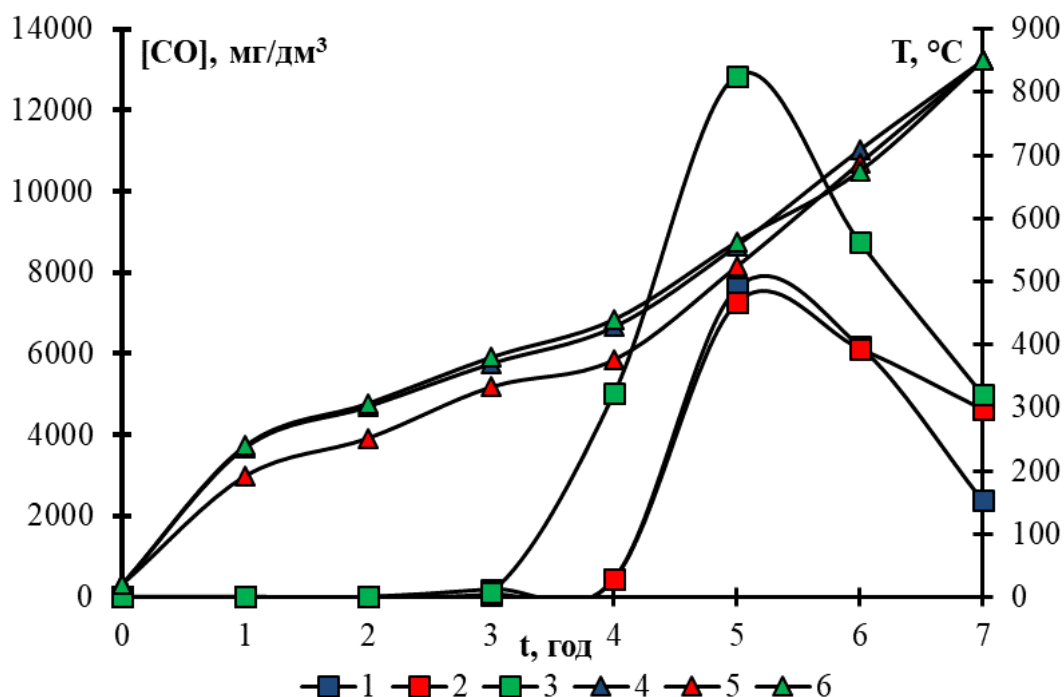


Рисунок 5.12 – Зміна середньої концентрації монооксиду вуглецю в суміші газів (повітря та CO<sub>2</sub>) (1;2;3) після пропускання її через термокамеру, завантажену шихтою, та температури вуглецевого завантаження (m=450,0 г) (4;5;6) від часу нагрівання при концентрації кисню, %: 13-15 (1;4); 15-16 (2;5); 17-18 (3;6) при витраті газоповітряної суміші, дм<sup>3</sup>/годину: 135,2 (1;4); 131,4 (2;5), 98,4 (3;6)

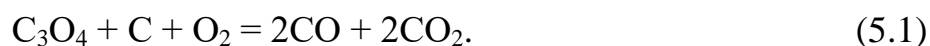
Зважаючи на вищесказане, в результаті фізичного моделювання процесів термообробки шихти як виду вуглецевого матеріалу на створеній лабораторній установці були отримані такі основні результати:

1) в процесі термоокиснення шихти при пропусканні газової суміші з вмістом кисню 13–15 %; 15–16 %; 17–18 % в межах температур до 850 °C значне утворення монооксиду вуглецю спостерігалось при температурах, вищих 420–450 °C, і досягало максимальних значень при температурах 520–570 °C;

2) досягнення максимуму виділення CO в процесі нагрівання шихти при температурах, значно нижчих ніж для пересипки та гранульованого пеку, обумовлює стійкість пресованої заготовки до окиснення.

#### **5.4 Обґрунтування впливу температури, концентрації кисню в газовій фазі та виду вуглецевого матеріалу на склад газових викидів**

Відомо, що монооксид вуглецю наряду з діоксидом вуглецю утворюється при взаємодії твердого вуглецю з киснем [17]. Також можливе утворення монооксиду вуглецю при взаємодії компонентів пеку (летких речовин) з киснем повітря. Головними стадіями процесу окиснення твердого вуглецю є адсорбція кисню на його поверхні, хемосорбційна взаємодія з утворенням сполуки  $C_3O_4$  за реакцією (4.11). У подальшому комплекс  $C_3O_4$  розкладається за реакціями (4.12) та (5.1) на CO та  $CO_2$ :



При термообробці пеку, крім прямого окиснення його компонентів, відбувається конверсія з утворенням коксу та виділенням метану, що підтверджується високими концентраціями метану в газових потоках (рис. 5.8). Тому можливе утворення монооксиду вуглецю за рахунок взаємодії метану з киснем або парами води за реакціями (4.1) та (5.2):



Проте, якщо судити по незначних концентраціях водню в газових потоках, вклад даних реакцій у процес утворення монооксиду вуглецю незначний.

Можливе пряме окиснення вуглеводнів пеку з утворенням монооксиду вуглецю, хоча більш ймовірне його окиснення з утворенням діоксиду вуглецю та води. Також можливим є механізм окиснення пеку, що реалізується через утворення

кристалів графіту та коксу з виділенням метану. Окиснення коксу далі йде за реакціями (4.11), (4.12).

Окиснення графіту киснем проходить за реакцією (4.3). При цьому за високих температур у присутності кисню монооксид вуглецю може доокиснюватись до діоксиду вуглецю за реакцією (4.7) [5]. Дана реакція проходить в присутності слідів водяної пари. При цьому головним чином перетворення CO у CO<sub>2</sub> проходить через такі проміжні реакції (4.17) та (4.18).

Слід відмітити, що в діапазоні температур 300–600 °С константа швидкості реакції (4.17) є досить значною та мало змінюється в діапазоні  $1,51 \cdot 10^{12}$ – $2,57 \cdot 10^{12}$  см<sup>3</sup>/(моль·с). Тоді як лімітуюча стадія утворення радикалів  $\dot{O}H$  по реакції (4.18) в значній мірі залежить від температури, а константа її швидкості зростає в тому ж діапазоні температур від  $7,28 \cdot 10^{-1}$  см<sup>3</sup>/моль·с до  $6,89 \cdot 10^4$  см<sup>3</sup>/моль·с, тобто майже на 5 порядків. Очевидно, що і весь процес окиснення монооксиду вуглецю суттєво прискорюється з температурою.

Таким чином, концентрація CO у газовій суміші в усіх випадках є результатом динамічної рівноваги між реакціями (4.11), (4.12), (5.1) та, можливо, реакціями (4.1), (4.3), (5.2), що призводить до утворення монооксиду вуглецю, та реакцією (4.4), що реалізується за схемою: реакція (4.18) – реакція (4.17), та забезпечує окиснення монооксиду вуглецю до діоксиду вуглецю.

Як вже було відзначено раніше та визначено за результатами експериментальних досліджень, реально монооксид вуглецю утворюється за температур, вищих 400 °С, що дає можливість доокиснювати CO у присутності каталізаторів до CO<sub>2</sub> та суттєво знижувати викиди монооксиду вуглецю. Якщо ж порівнювати вклад компонентів електродів та пересипки в утворення CO, то оцінювати дані процеси лише по графічних залежностях (рис. 5.1–5.12) досить складно.

Справа в тому, що подача газів у термокамеру регулювалась з метою досягнення заданої концентрації кисню і за різних його концентрацій витрата газів була різною. В такому разі кількість утвореного CO визначається не лише його концентрацією в газовій суміші, а розраховується як добуток витрати газу на концентрацію за час дегазації. Тому практичний інтерес викликає розрахунок



значення кількості утвореного газу за певний час, приведений до одиниці маси вуглецевого матеріалу. Саме цей показник – питома кількість утвореного СО – розраховано і приведено в табл. 5.4–5.6.

Таблиця 5.4 – Залежність кількості монооксиду вуглецю, що утворюється з 1 г пересипки від маси пересипки та температури при витраті газової суміші, дм<sup>3</sup>/год:

131,4; 98,4 (II); 60,0 (III) та концентрації кисню, %:

13–15 % (I); 15–16 % (II); 17–18 % (III)

t, год	T <sub>сер</sub> , °C			[CO <sub>сер</sub> ], мг/м <sup>3</sup>			M <sub>пересипки</sub> , г (Δ M,%)			Q <sub>CO</sub> , мг/(г·год)		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
1	238	240	239	0	0	0	445,0	431,4	431,4	0,0	0,0	0,0
2	305	301	296	63	63	63	-	-	-	0,0553	0,0139	0,0087
3	379	377	349	188	188	63	-	-	-	0,0553	0,0417	0,0087
4	432	410	455	313	250	250	-	-	-	0,2480	0,0580	0,0377
5	558	562	574	2813	1375	1313	-	-	-	1,2290	0,3130	0,1855
6	727	715	738	4250	8688	6500	-	-	-	1,2539	1,9796	0,9040
7	850	850	850	8125	15875	10875	430 (3,371)	421,5 (2,295)	423 (1,947)	2,4000	3,6207	1,5126
									Q <sub>CO</sub> <sup>сер</sup>	0,7488	0,8610	0,3796

Так, при використанні пересипки в якості вуглецевого матеріалу при температурах до 400 °C питома кількість монооксиду вуглецю, що утворюється на 1 г завантаження, сягає 0,0553 мг/(г·год) для газової суміші, що містить 13–15 % кисню, 0,0417 мг/(г·год) при концентрації кисню 15–16 % і всього 0,0087 мг/(г·год) при вмісті кисню 17–18 %. В усіх випадках показник зростає із температурою і при 700 °C він сягав 1,2539 мг/(г·год), 1,9796 мг/(г·год) та 0,9040 мг/(г·год) при збільшенні вмісту кисню в газовій суміші від 13–15 % до 17–18 %, а при температурі 850 °C цей показник складав відповідно 2,400 мг/(г·год), 3,6207 мг/(г·год) та 1,5126 мг/(г·год). При всіх концентраціях кисню в газовій суміші основна маса монооксиду вуглецю виділялась в діапазоні температур 500–850 °C при збільшенні питомої кількості утвореного монооксиду вуглецю із зростанням температури.

Таблиця 5.5 – Залежність кількості монооксиду вуглецю, що утворюється з 1 г пеку гранульованого при нагріванні від температури та часу нагрівання при витраті газової суміші,  $\text{дм}^3/\text{год}$  - 131,4 (I); 98,4 (II); 60,0 (III) та концентрації кисню, %: 13–15 % (I); 15–16 % (II); 17–18 % (III)

t, год	T <sub>сер</sub> , °C			[CO <sub>сер</sub> ], мг/м <sup>3</sup>			M <sub>пеку</sub> , г (Δ M,%)			Q <sub>CO</sub> , мг/(г·год)		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
1	231	223	234	0	0	0	5,0	5,0	5,0	0,0	0,0	0,0
2	304	290	296	63	0	0	-	-	-	1,6425	0,0	0,0
3	413	367	349	63	0	0	-	-	-	1,6425	0,0	0,0
4	491	458	455	438	63	250	-	-	-	11,4975	1,6425	6,5700
5	589	594	574	1125	375	970	-	-	-	29,5650	9,3550	25,4900
6	736	751	738	938	1163	438	-	-	-	24,6375	17,4105	11,4900
7	850	850	850	375	375	63	2,2 (56)	2,5 (50)	2,5 (50)	8,8550	9,855	1,6425
									Q <sub>CO</sub> <sup>сер</sup>	11,120	4,2705	6,4561

Очевидно, що з підвищенням концентрації кисню до 15–16 % питома кількість утвореного CO зростає із підвищенням температури. В цілому, за весь час нагрівання середній показник питомої кількості утвореного CO найвищий для концентрації кисню 15–16 % і сягає  $Q_{CO}^{сер} = 0,8610$  мг/(г·год). Цікаво відмітити, що розрахована для печі випалювання електродів на виробництві питома кількість монооксиду вуглецю, що утворюється на 1 г вуглецевого завантаження, за весь цикл обробки заготовок складає 0,12297 мг/(г·год). Можливо, це пов'язане з тим, що димові гази містять до 8 % парів води, яка пришвидшує реакцію доокиснення CO за реакціями, приведеними в літературі [321], що, в цілому, забезпечує зниження його концентрації в газовій суміші.

Підвищення концентрації метану з температурою можна пов'язати із взаємодією монооксиду вуглецю, утвореного за реакціями (4.11), (4.12), (5.1), з водою з виділенням діоксиду вуглецю та водню за реакцією (4.5). Останній з монооксидом вуглецю утворює метан та воду.

Таблиця 5.6 – Залежність кількості монооксиду вуглецю, що утворюється з 1 г шихти при нагріванні від температури та часу нагрівання при витраті газової суміші,  $\text{дм}^3/\text{год}$  - 135,2 (I); 131,4 (II); 98,4 (III) та концентрації кисню, %: 13-15 % (I); 15-16 % (II); 17-18 % (III)

t, год	T <sub>сер</sub> , °C			[CO <sub>сер</sub> ], мг/м <sup>3</sup>			M <sub>шихти</sub> , г (Δ M,%)			Q <sub>CO</sub> , мг/(г·год)		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
1	237	192	240	0	0	0	450	450	450	0,0	0,0	0,0
2	302	252	307	0	0	0	-	-	-	0,0	0,0	0,0
3	370	333	380	188	63	125	-	-	-	0,0563	0,0188	0,0376
4	428	376	440	438	438	5025	-	-	-	0,1314	0,1314	1,5097
5	557	524	563	7625	7250	12850	-	-	-	2,2908	2,1170	3,8607
6	709	688	675	6188	6125	8750	-	-	-	1,8600	1,8402	2,6289
7	850	850	850	2375	4625	5000	409 (9,1)	411 (8,67)	405 (10)	0,7139	1,3895	1,5022
									Q <sub>CO<sup>сер</sup></sub>	0,7217	0,7852	1,3627

Зменшення маси пересипки з підвищенням концентрації кисню можна пов'язати із зменшенням витрати газоповітряної суміші, що призвело до зменшення кількості пропущеного кисню. Так, при концентрації кисню 13–15 % витрата газу складала 131,4  $\text{дм}^3/\text{годину}$ , або за 7 годин – 919,8  $\text{дм}^3$ . З них 14 % або 128,8  $\text{дм}^3$  – це кисень. При концентрації кисню 15–16 % витрата газової суміші була 98,4  $\text{дм}^3/\text{годину}$  або 688,8  $\text{дм}^3$ , у тому числі кисню 106,8  $\text{дм}^3$ . При витраті газової суміші 60  $\text{дм}^3/\text{годину}$  кількість пропущеного кисню складе всього 73,5  $\text{дм}^3$ . Саме цим можна пояснити і зменшення кількості утвореного монооксиду вуглецю при зниженні витрати газової суміші.

Що ж стосується пеку, то вибір його маси визначався умовами експерименту, низькою температурою його плавлення та високим вмістом летких речовин [346], які перешкождали нормальній роботі газоаналізатора. При проведенні досліджень з пеком різке збільшення концентрації CO при температурі 341 °C (рис. 5.7) при максимальній витраті газової суміші можна пояснити вмістом в даному завантаженні летких речовин, які раніше починають окиснюватись. Подальше зниження

концентрації СО при досягненні температури вище 641–716 °С (рис. 5.7) пов'язано як із вищою швидкістю окиснення органічних речовин пеку, так і з незначною масою використаної наважки пеку (5,0 г), що майже в 100 разів менше, як при нагріванні пересипки. Тому падіння концентрації СО при нагріванні вище температури 641 °С у газовій суміші можна аргументувати утворенням кристалічної структури коксу. Втрату маси пеку (табл. 5.5), яка складала 56,0, 50,0 та 50,0 % при витратах газу відповідно 131,4, 98,4 та 60,0 дм<sup>3</sup>/годину, можна пояснити випаровуванням летких компонентів та утворенням і виділенням метану в процесі піролізу з утворенням коксу.

Із приведених результатів видно, що при різних витратах газу питома швидкість окиснення органічних речовин у перерахунку на 1 г органічної маси за годину сягає 17,4105, 25,490 і навіть 29,5650 мг (табл. 5.5). У цілому, питома кількість утвореного монооксиду вуглецю на пряму залежить від кількості поданого кисню, що в даному випадку залежить більше від витрати газу, аніж від концентрації кисню.

Високі концентрації СО, що утворюються в дослідженнях з шихтою, беззаперечно можна обґрунтувати тим, що подрібнена шихта має розвинену поверхню, питома площа контакту якої з повітрям є значною. Доказом даного факту є зниження маси шихти на 9 %. У випадку термообробки шихти (табл. 5.6) питома кількість утвореного монооксиду вуглецю сягала 0,13140–3,8607 мг на 1 г маси за годину.

Таким чином, підсумовуючи сказане, можна відзначити, що при дослідженні процесів термоокиснення вуглецевих компонентів (пересипка, пек, шихта) при пропусканні газової суміші з вмістом кисню 13–15 %; 15–16 %; 17–18 % за температур до 850 °С було отримано такі результати:

1) при нагріванні пересипки основна маса монооксиду вуглецю утворюється за температур 500–850 °С, при нагріванні пеку при температурах 341–716 °С, при нагріванні шихти в діапазоні температур 420–680 °С;

2) пек завдяки наявності великої кількості летких речовин забезпечує високу швидкість окиснення вуглецю, що утворюється в результаті піролізу з виділенням метану;

3) питома кількість утвореного монооксиду вуглецю на 1 г вуглецевого завантаження протягом години при нагріванні до 850 °С залежить від типу вуглецевого матеріалу, витрати газової суміші, концентрації в ній кисню та температурного режиму;

4) внаслідок швидкої зміни температури максимум утворення монооксиду вуглецю зсувається в область більш високих температур.

Отже, після проведення фізичного моделювання процесів термообробки вуглецевих матеріалів на створеній лабораторній установці та співставлення одержаних результатів з даними, отриманими при обстеженні параметрів роботи печей на підприємстві ПрАТ «Український графіт», подальшими перспективними кроками було дослідження використання парів води та каталізаторів для зменшення викидів СО в залежності від температури, концентрації кисню та діоксиду вуглецю.

### **5.5 Оцінка впливу концентрації кисню та діоксиду вуглецю на процеси газовиділення при термообробленні вуглецевого матеріалу пересипки**

Дослідження процесів газовиділення при термообробці вуглецевого матеріалу на прикладі термоантрацитної пересипки при температурах до 850 °С у середовищі суміші повітря з діоксидом вуглецю було проведено для визначення умов зниження концентрації монооксиду вуглецю в газових потоках.

На першому етапі досліджень процеси газовиділення досліджували при поступовому нагріванні термокамери від кімнатної температури до 800–850 °С при продуванні газової суміші через неї за постійного контролю температури та складу газоповітряної суміші. Витрату газоповітряної суміші підтримували на постійному рівні в межах кожного досліду при заданому співвідношенні витрати повітря та діоксиду вуглецю.

Як видно з табл. 5.7, до досягнення температури 490 °С вміст кисню та діоксиду вуглецю в газовій суміші залишався відносно стабільним. Утворення і накопичення в суміші монооксиду вуглецю зафіксовано при температурі більше 300 °С. При цій же температурі відмічена присутність водню в газовій суміші на рівні концентрації

Таблиця 5.7 – Зміна концентрації кисню, монооксиду та діоксиду вуглецю, водню та метану в суміші повітря і  $\text{CO}_2$  при продуванні її через термокамеру із вуглецевим завантаженням (термоантрацитна пересипка) ( $m=445,0$  г) при витраті газової суміші  $376 \text{ дм}^3/\text{год}$  з температурою в залежності від часу нагрівання

t, год	T, °C	[O <sub>2</sub> ], %	[CO <sub>2</sub> ], %	[CO], мг/м <sup>3</sup>	[H <sub>2</sub> ], мг/м <sup>3</sup>	[CH <sub>4</sub> ], мг/м <sup>3</sup>	Q <sub>CO</sub> , мг/(г·год)
0	21	14,44	34,92	0,0	0,0	0,0	0,0000
1	265	14,46	34,89	0,0	0,0	106,5	0,0000
2	339	14,45	34,92	187,5	40,1	142,0	0,1580
3	394	14,45	35,31	187,5	31,2	319,5	0,1580
4	490	14,76	35,61	812,5	35,6	284,0	0,6865
5	644	14,65	35,26	2812,5	35,6	284,0	2,3764
6	795	14,00	35,20	4250,0	26,7	355,0	3,5910
7	890	13,21	39,48	8125,0	8,9	426,0	6,8652

$40 \text{ мг/м}^3$ . З подальшим підвищенням температури концентрація водню в суміші коливалась в межах  $26\text{--}35 \text{ мг/м}^3$ . При  $850^\circ\text{C}$  концентрація знизилась до  $8,9 \text{ мг/м}^3$ . Крім водню, у газовій суміші зафіксовано метан у концентраціях  $106\text{--}426 \text{ мг/м}^3$  при температурах  $265\text{--}850^\circ\text{C}$ . Концентрація монооксиду вуглецю при температурі  $490^\circ\text{C}$  зросла до  $812 \text{ мг/м}^3$ , а при температурі  $644^\circ\text{C}$  – до  $2800 \text{ мг/м}^3$ . Максимальних значень на рівні  $8000 \text{ мг/м}^3$  концентрація монооксиду вуглецю досягла при температурі  $850^\circ\text{C}$ .

Головними реакціями, що призводять до утворення монооксиду вуглецю, є взаємодія вуглецю з киснем [4], вуглецю з діоксидом вуглецю та парами води [347]. У газовій суміші присутні кисень та водяна пара. Вміст парів води сягає 4 %. Крім того, у газову суміш подавали діоксид вуглецю. Тому цілком ймовірно проходження реакцій (4.11), (4.12), (5.1), (4.2), (4.8).

Реакції (4.2) та (4.8) ендотермічні, але в умовах нагрівання суміші нагрівальним елементом цілком можлива їх реалізація. Про проходження реакції (4.2) можна судити по утворенню водню та метану. Єдиним джерелом надходження водню в

газову суміш є вода, що за високих температур взаємодіє з вуглецем (реакція (4.2)) або монооксидом вуглецю [347] (реакція (4.5)).

В свою чергу, метан може утворюватися за рахунок взаємодії водню з вуглецем та монооксидом вуглецю [102, 103]:



В той же час концентрації всіх заданих компонентів газової суміші, включаючи діоксид та монооксид вуглецю, водень та метан, а також воду, формуються в результаті динамічної рівноваги між реакціями їх утворення та конверсії.

Монооксид вуглецю в основному зв'язується при взаємодії з киснем [5] в присутності водяної пари:



Хоча цілком можливе проходження реакції (4.5). Водень також може окиснюватись киснем з утворенням води:



Також цілком ймовірно проходження реакцій (5.3) та (5.4). У свою чергу, метан може окиснюватись до діоксиду вуглецю (реакція 5.7), а може забезпечувати утворення монооксиду вуглецю та водню [43] за реакціями (4.1), (5.2) та (5.8):



Якщо судити по результатах, приведених у табл. 5.7, то можна сказати, що при

температурах до 500 °С, коли в суміші відсутні значні концентрації монооксиду вуглецю, водень, а, надалі, і метан утворюються відповідно при взаємодії води з вуглецем (реакція (4.2)) та водню з вуглецем (реакція (5.3)). Монооксид вуглецю може утворюватися як за рахунок взаємодії кисню з вуглецем (реакції (4.3), (4.7)), так і за рахунок окиснення вуглецю його діоксидом (реакція (4.8)).

Якщо виділити реакції, пов'язані з конверсією монооксиду вуглецю, то можна сказати, що, головним чином, він реагує з киснем (реакція (5.5)) та водою (реакція (4.5)). За звичайних умов, враховуючи високу концентрацію кисню, переважає реакція (5.5). Прискоренню цієї реакції сприяє зростання концентрації кисню. Але при цьому прискорюються реакції (4.11, 4.12, 5.1), що призводить до зростання вмісту монооксиду вуглецю в газовій суміші.

При підвищенні концентрації кисню у вихідній газовій суміші до 15,5 % спостерігається зростання концентрації СО у газовому потоці до 1375 мг/м<sup>3</sup> при температурі 634 °С (табл. 5.8). З підвищенням температури концентрація монооксиду

Таблиця 5.8 – Залежність концентрації кисню, монооксиду та діоксиду вуглецю, водню та метану в суміші повітря і СО<sub>2</sub> при продуванні її через термокамеру із вуглецевим завантаженням (термоантрацитна пересипка) (m=431,0 г) при витраті газової суміші 350 дм<sup>3</sup>/год від температури та часу перебування в камері

t, год	T, °C	[O <sub>2</sub> ], %	[CO <sub>2</sub> ], %	[CO], мг/м <sup>3</sup>	[H <sub>2</sub> ], мг/м <sup>3</sup>	[CH <sub>4</sub> ], мг/м <sup>3</sup>	Q <sub>CO</sub> , мг/(г·год)
0	20	15,65	28,09	0,0	0,0	0,0	0,0000
1	270	15,66	28,11	0,0	0,0	142,0	0,0000
2	335	15,44	28,12	125,0	0,0	213,0	0,1015
3	393	15,62	28,50	187,5	0,0	213,0	0,1523
4	476	15,25	28,18	250,0	0,0	284,0	0,2030
5	634	15,04	28,41	1375,0	0,0	390,5	1,1166
6	785	15,00	29,12	8687,5	0,0	355,0	7,0548
7	850	14,70	30,22	15875,0	0,0	639	12,8915



вуглецю зростає. При температурі 795–850 °С концентрація СО сягає 8687–15875 мг/м<sup>3</sup>.

Питома кількість утвореного СО сягає 7,1–12,9 мг/(г·год). У попередньому випадку (табл. 5.7) максимальні значення  $Q_{CO}$  були на рівні 3,6–6,9 мг/(г·год).

У даному випадку не відмічена наявність водню у газовій суміші. Очевидно, це пов'язано із його взаємодією з вуглецем з утворенням метану та киснем з утворенням води. Можливо, при температурах вище 650 °С, коли утворюється значна кількість монооксиду вуглецю, частина водню реагує з ним з утворенням метану. У будь-якому випадку в даному процесі реакції зв'язування водню проходять швидше за реакції його утворення. Концентрація метану в даному досліді, як і в попередньому випадку (табл. 5.7), була на рівні 200–400 мг/м<sup>3</sup> при температурах до 785 °С. При температурі на рівні 850 °С концентрація метану зростала до 639 мг/м<sup>3</sup>, що, можливо, пов'язано із зростанням концентрації монооксиду вуглецю та його трансформацією в присутності водяної пари (реакції (4.5), (5.4)) у метан.

При продуванні через термокамеру повітря без додавання СО<sub>2</sub> так само спостерігалось зростання концентрації утвореного монооксиду вуглецю із температурою (табл. 5.9). За температури 546 °С концентрація СО сягала 2333 мг/м<sup>3</sup> ( $Q_{CO}=3,44$  мг/(г·год)), і при температурі 869 °С вона зростала до 7213 мг/м<sup>3</sup> ( $Q_{CO}=11,10$  мг/(г·год)). В даних умовах, якщо судити по зростанню концентрації СО<sub>2</sub>, можна сказати, що значна частина кисню витрачається на окиснення вуглецю. При цьому до певної міри зростає кількість утвореного монооксиду вуглецю. При температурах 546–661 °С кількість утвореного монооксиду вуглецю вища, ніж при концентрації кисню у газовій суміші 15,5 %. Крім того, при зростанні концентрації кисню, як правило, спостерігається зростання втрати маси вуглецевого матеріалу за рахунок його окиснення. При концентрації кисню в газовій суміші на рівні 14 % втрата маси матеріалу складає  $\Delta M=15,0$  г, а при концентрації кисню 20,95 % –  $\Delta M=58,8$  г при часі термообробки вуглецевого матеріалу 7 годин. Не дивлячись на те, що у даному випадку концентрація водню у газовій суміші сягала 41–53 мг/м<sup>3</sup> при температурах 218–869 °С, вміст метану був невисоким. Лише при 546 °С вміст метану

Таблиця 5.9 – Зміна концентрації кисню, монооксиду та діоксиду вуглецю, водню та метану в потоці повітря при продуванні його через термокамеру із вуглецевим завантаженням (термоантрацитна пересипка) ( $m=382,0$  г (I);  $m=377,0$  г (II)) без насичення парами води (I) та при насиченні парами води (II) із температурою в залежності від часу продування при витраті повітряного потоку  $588 \text{ дм}^3/\text{год}$

t, год	T, °C		[O <sub>2</sub> ], %		[CO <sub>2</sub> ], %		[CO], мг/м <sup>3</sup>		[H <sub>2</sub> ], мг/м <sup>3</sup>		[CH <sub>4</sub> ], мг/м <sup>3</sup>		Q <sub>CO</sub> , мг/(г·год)	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
0	21	19	20,95	20,95	0,00	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0000	0,0000
1	218	207	20,59	20,94	0,04	0,04	0,0	0,00	47,17	37,65	0,00	0,00	0,0000	0,0000
2	336	324	20,90	20,93	0,07	0,09	2,08	0,00	52,23	48,96	2,38	19,05	0,0031	0,0000
3	422	415	20,76	20,89	0,15	0,22	128,16	520,61	53,65	58,16	18,28	35,28	0,1970	0,8004
4	546	532	20,03	19,53	0,77	1,21	2233,13	3275,85	53,07	56,83	141,67	319,44	3,4371	5,0411
5	661	630	18,02	18,31	2,52	2,48	3893,75	4553,69	41,80	53,56	318,85	331,58	5,9924	7,0082
6	851	847	17,11	18,20	3,74	2,37	4738,71	1133,33	41,52	52,38	289,29	263,10	7,2930	1,7440
7	869	885	16,71	18,13	4,38	2,65	7213,24	1085,42	53,57	57,11	453,78	280,95	11,1027	1,6701

досягнув  $141 \text{ мг/м}^3$ , і при зростанні температури до  $869^\circ\text{C}$  його концентрація зросла до  $453 \text{ мг/м}^3$ .

Слід відмітити, що при використанні повітря, насиченого водяною парою, за рахунок його барботування через шар води перед термокамерою, було досягнуто суттєвого зниження концентрації монооксиду вуглецю (до  $1085\text{--}1133 \text{ мг/м}^3$ ) за високих температур ( $847\text{--}885^\circ\text{C}$ ). Очевидно, це пов'язано із прискоренням реакції (4.5) за рахунок підвищення концентрації водяної пари у газовій суміші. Так як реакція (4.5) суттєво впливає на процес при температурах, більших  $700^\circ\text{C}$ , то до температури  $630^\circ\text{C}$  в даному випадку вона не сприяла зниженню вмісту монооксиду вуглецю у газовій суміші.

Зниження концентрації кисню в суміші повітря і  $\text{CO}_2$  не завжди призводить до зниження концентрації  $\text{CO}$  у газовому потоці після термокамери. Так при застосуванні суміші, що містила  $7,63\%$  кисню та  $62,20\%$   $\text{CO}_2$  (рис. 5.13, табл. 5.10)

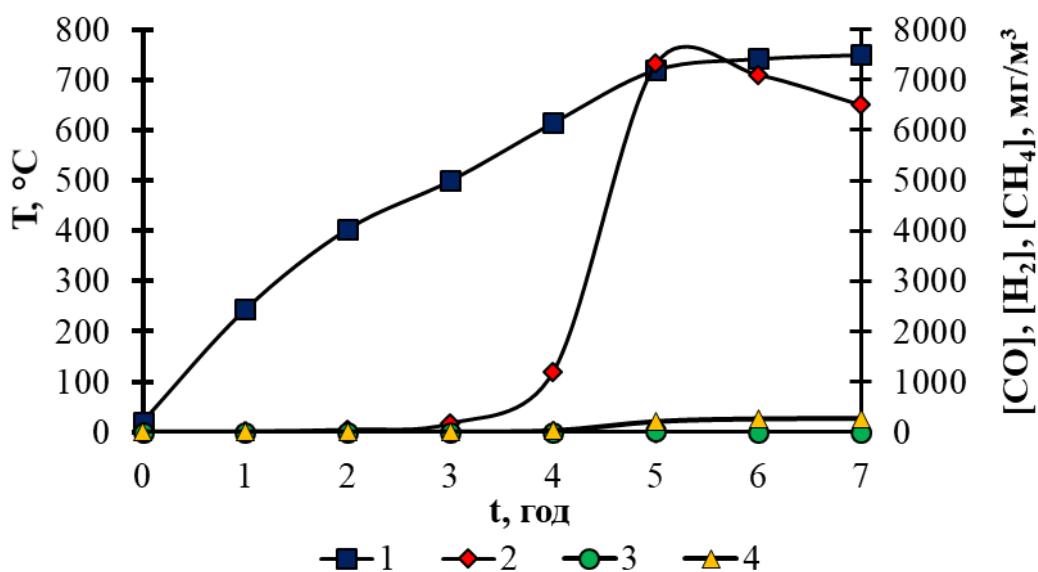


Рисунок 5.13 – Зміна температури в термокамері (1), концентрації монооксиду вуглецю (2), водню (3) та метану (4) із часом у суміші повітря і  $\text{CO}_2$  ( $[\text{O}_2]=7,63\%$ ,  $[\text{CO}_2]=62,20\%$ ,  $[\text{N}_2]=30,17\%$ ) при продуванні її через термокамеру з вуглецевим матеріалом пересипки ( $m=359,0 \text{ г}$ ) з витратою  $579 \text{ дм}^3/\text{год}$

при  $615^\circ\text{C}$  концентрація  $\text{CO}$  сягала  $1193 \text{ мг/м}^3$ . При  $720^\circ\text{C}$  вона зросла до  $7318 \text{ мг/м}^3$ . За даних умов питома кількість утвореного  $\text{CO}$  сягала  $1,92 \text{ мг}/(\text{г}\cdot\text{год})$  при  $615^\circ\text{C}$  та  $10,48\text{--}11,80 \text{ мг}/(\text{г}\cdot\text{год})$  при  $720\text{--}750^\circ\text{C}$ . Це суттєво вищі значення питомої кількості

Таблиця 5.10 – Зміна температури газової суміші, концентрації кисню, діоксиду та монооксиду вуглецю в ній, питомої кількості утвореного монооксиду вуглецю з часом нагрівання при продуванні суміші повітря та CO<sub>2</sub> через термокамеру (витрата газової суміші 579 дм<sup>3</sup>/год) при масі вуглецевого матеріалу 359,0 г

t, год	T, °C	[O <sub>2</sub> ], %	[CO <sub>2</sub> ], %	[CO], мг/м <sup>3</sup>	Q <sub>co</sub> , мг/(г·год)
0	21	7,63	62,2	0	0
1	244	7,64	62,2	0	0
2	404	7,74	62,31	37,50	0,0597
3	500	7,73	62,44	160,12	0,2581
4	615	8,05	61,85	1193,75	1,9241
5	720	8,15	61,74	7318,70	11,8042
6	742	8,13	61,57	7097,92	11,4476
7	750	8,21	61,55	6500,00	10,4833

CO, ніж при концентрації кисню 20,95 %. Очевидно, що у даному випадку в значній мірі утворення CO відбувається за рахунок взаємодії діоксиду вуглецю з вуглецем за рахунок реакції (4.8). При цьому кисню в суміші явно недостатньо для окиснення CO до CO<sub>2</sub>. Це слід враховувати при оптимізації умов виготовлення графітових електродів [45, 322].

Недоліком попередніх дослідів було те, що з часом температура в термокамері постійно зростала, що призводило до постійної зміни складу газоповітряної суміші. У подальшому було проведено серію дослідів, у яких суміш повітря та CO<sub>2</sub> пропускали через термокамеру при фіксованих температурах. Так, з рис. 5.14, 5.15 видно, як змінювався склад повітря (вміст O<sub>2</sub> та CO<sub>2</sub>) при його пропусканні протягом 4-х годин при фіксованих температурах 495, 615, 700 та 800 °C.

З рис. 5.14, 5.15 видно, що при заданих температурах вміст CO<sub>2</sub> та O<sub>2</sub> був практично незмінним. Але так як при вищих температурах вуглецевий матеріал окислювався швидше, то і вміст CO<sub>2</sub> був вищий при вищих температурах. Відповідно із зростанням температури знижувалася концентрація кисню.

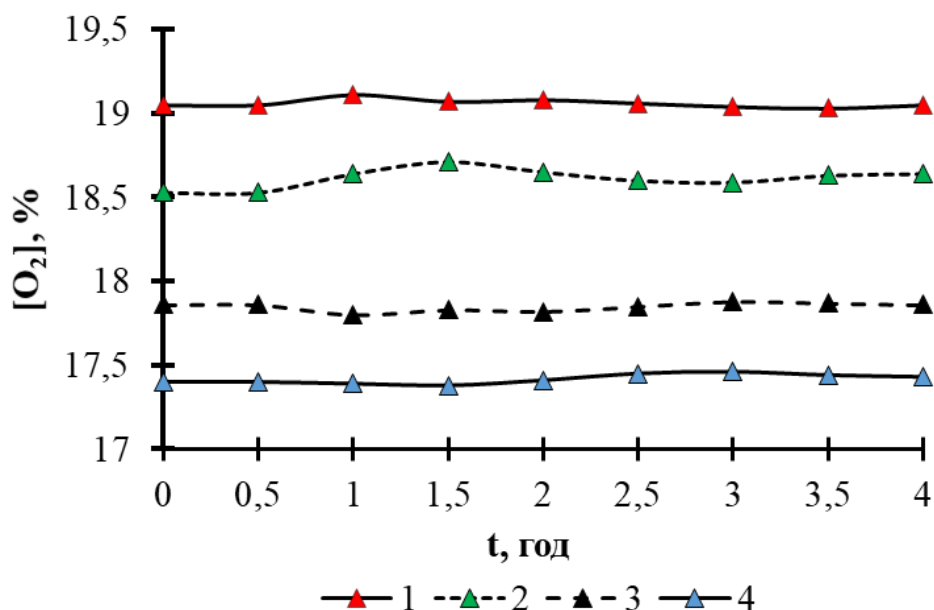


Рисунок 5.14 – Зміна концентрації кисню (1;2;3;4) у газовій суміші з часом продування повітря через термокамеру при витраті повітря 650 дм<sup>3</sup>/год за середньої температури в термокамері, °C: 495 (1); 615 (2); 700 (3); 800 (4) при масі вуглецевого матеріалу пересипки у пробі 393,0–400,0 г

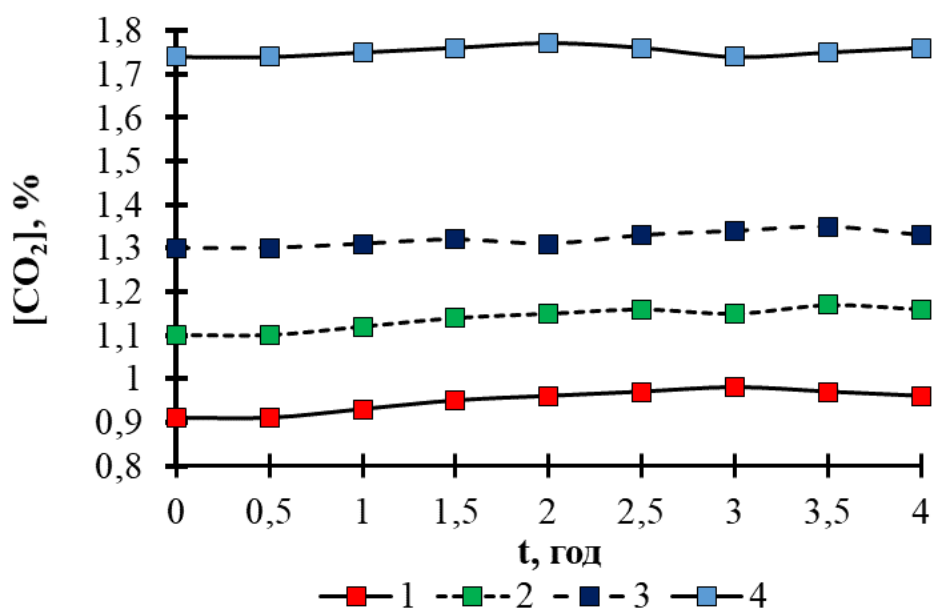


Рисунок 5.15 – Зміна концентрації діоксиду вуглецю (1;2;3;4) у газовій суміші з часом продування повітря через термокамеру при витраті повітря 650 дм<sup>3</sup>/год за середньої температури в термокамері, °C: 495 (1); 615 (2); 700 (3); 800 (4) при масі вуглецевого матеріалу пересипки у пробі 393,0–400,0 г

Відносно стабільними були концентрації монооксиду вуглецю у даній серії дослідів при певних температурах (рис. 5.16). При 495 °С концентрація СО була

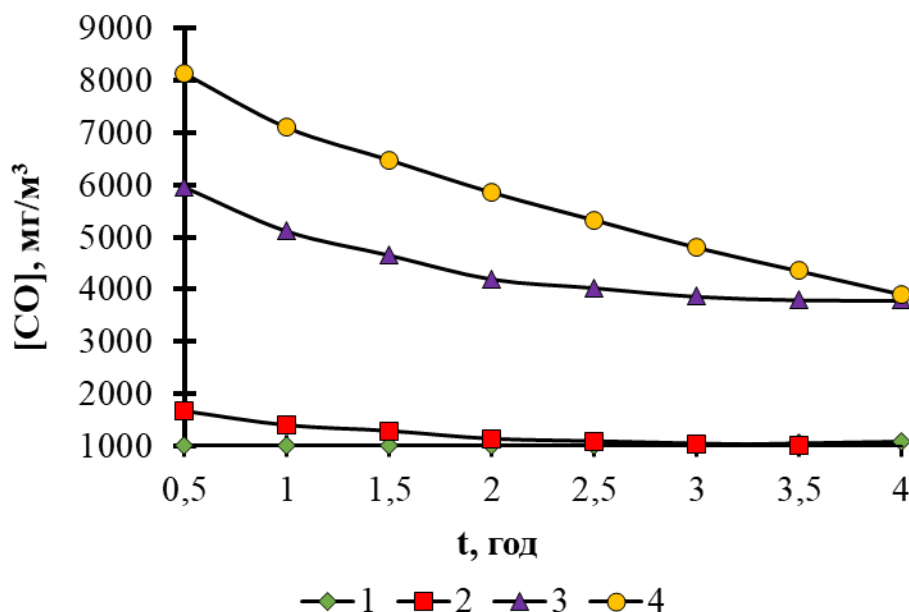


Рисунок 5.16 – Залежність концентрації монооксиду вуглецю (1;2;3;4) у газовій суміші від часу продування повітря через термокамеру при витраті 650 дм³/год за середньої температури, °С; 495 (1); 615 (2); 700 (3); 800 (4) при масі вуглецевого матеріалу пересипки у пробі 393-400 г (втрата матеріалу:  $\Delta M_1=16,5$  г;  $\Delta M_2=20,1$  г;  $\Delta M_3=23,0$  г;  $\Delta M_4=30,8$  г)

на рівні 1011–1081 мг/м³ протягом 4-х годин. Проте при 615 °С концентрація монооксиду вуглецю поступово за 4 години знижувалась з 1667 до 979 мг/м³. Це значить, що за даних умов швидкість реакцій конверсії монооксиду вуглецю переважала швидкість процесів його утворення. Те саме спостерігалось і при 700 та 800 °С. При цьому, якщо при 700 °С концентрація СО знижувалася з 5958 мг/м³ до 3867 мг/м³, то при 800 °С вона знижувалася з 8125 до 3609 мг/м³. Це свідчить про те, що при термообробці вуглецевих матеріалів протягом тривалого часу [348] основна маса монооксиду вуглецю може накопичуватись не при високих температурах ( $T > 700$  °С), а в зоні відносно невисоких температур ( $400 < T < 500$  °С), де реакції утворення монооксиду вуглецю проходять швидше, як процеси його конверсії. А так як димові гази проходять через камери з електродним матеріалом від зони з найвищою температурою (1200 °С) до зони з низькою температурою (150–200 °С), то

саме утворення монооксиду вуглецю при 400–500 °С може спричиняти зростання його концентрацій у відпрацьованих димових газах.

Цікаво відмітити, що при нагріванні вуглецевого матеріалу в термокамерах за відносно постійних температур протягом кількох годин рівень концентрацій водню при 495, 615 та 700 °С сягав 20–40 мг/м<sup>3</sup>, а метан у концентраціях 120–140 мг/м<sup>3</sup> утворювався лише при 700 °С (табл. 5.11).

Таблиця 5.11 – Залежність концентрації водню та метану у газовій суміші від часу продування повітря через термокамеру при витраті 650 дм<sup>3</sup>/год за температури, °С: 495 (1); 615 (2); 700 (3); 800 (4) при масі вуглецевого матеріалу пересипки у пробі 393–400 г

t, год	[H <sub>2</sub> ], мг/м <sup>3</sup>				[CH <sub>4</sub> ], мг/м <sup>3</sup>			
	1	2	3	4	1	2	3	4
0,5	27	51	25	12	0	0	122,51	0
1	28	47	26	14	0	0	123,81	1,19
1,5	28	44	26	15	0	0,19	128,51	1,19
2	28	41	27	15	0	7,14	134,52	1,19
2,5	28	36	28	16	0	10,14	135,01	1,56
3	29	30	29	16	0	15,48	135,71	2,05
3,5	29	27	26	17	0	12,6	138,73	2,15
4	30	24	23	17	0	8,33	145,24	2,38

Можливо, що при температурах до 700 °С накопичення водню відбувається за рахунок низької швидкості його конверсії з утворенням метану. При температурі 800 °С, ймовірно, водень перетворюється як у метан, так і воду. А от накопичення метану не спостерігається як за рахунок швидкого окиснення утвореного водню у присутності кисню, так і за рахунок конверсії метану за рахунок реакції (5.7), можливо, частково за рахунок реакції (4.1).

У наступній серії дослідів через термокамеру, завантажену вуглецевим матеріалом та нагріту відповідно до температури 400, 500, 600 та 700 °С, пропускали суміш повітря та діоксиду вуглецю при концентраціях кисню 13,80 % (400, 500 °С) та 14,28 % (600, 700 °С). Час продування термокамери при заданій температурі становив 4 години. Як видно з рис. 5.17, у даному випадку при температурах 400 та 500 °С

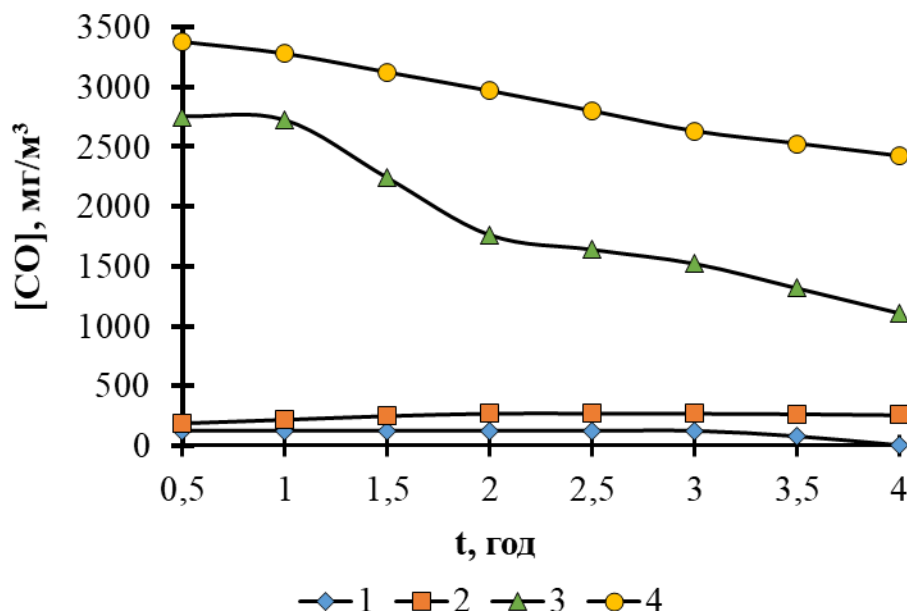


Рисунок 5.17 – Залежність концентрації монооксиду вуглецю від часу продування суміші повітря та CO<sub>2</sub> через термокамеру за температури, °С; 400 (1); 500 (2); 600 (3); 700 (4), при витраті газової суміші, дм<sup>3</sup>/год: 470 (1); 609 (2); 389 (3); 383 (4)

утворювалися незначні кількості монооксиду вуглецю, що пов'язано з відносно невисокою швидкістю реакцій (4.2, 4.8, 4.11, 4.12, 5.1). При температурі 600 °С концентрація CO знижувалась з 2750 мг/м<sup>3</sup> до 1113 мг/м<sup>3</sup>, а при 700 °С – з 3375 до 2421 мг/м<sup>3</sup>.

Це свідчить про те, що при даних температурах зростають швидкості процесів утворення монооксиду вуглецю. Але за даної концентрації кисню зростає і швидкість процесу його окиснення до CO<sub>2</sub> (рис. 5.18).

Якщо порівняти дані рис. 5.16, 5.17, то можна сказати, що при температурі 600 °С рівень концентрації CO у газовій суміші дещо нижчий при початковій концентрації кисню 20,95 %, але через 4 години концентрація CO як при вмісті кисню



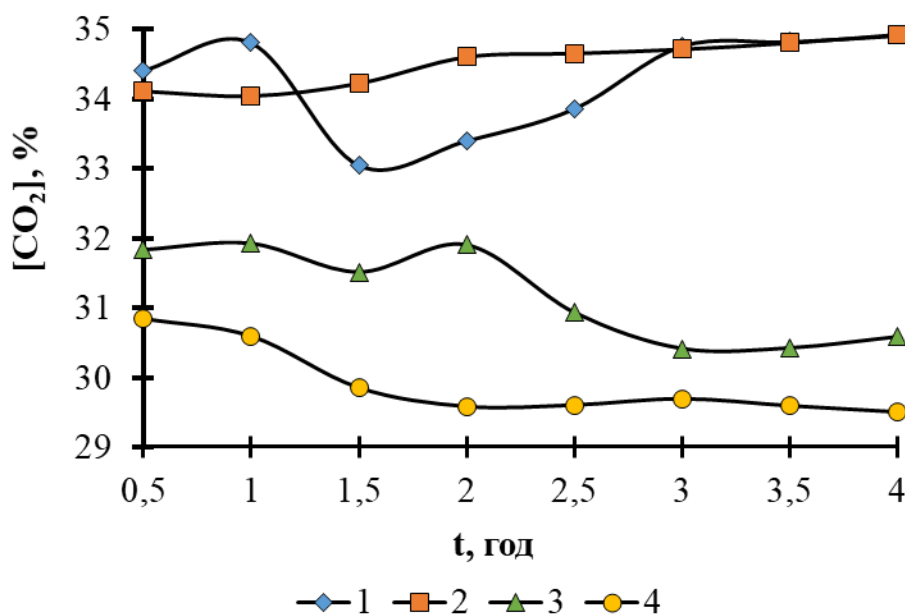


Рисунок 5.18 – Залежність концентрації діоксиду вуглецю від часу продування суміші повітря та  $\text{CO}_2$  через термокамеру за температури,  $^{\circ}\text{C}$ : 400 (1); 500 (2); 600 (3); 700 (4), при витраті газової суміші,  $\text{дм}^3/\text{год}$ : 470 (1); 609 (2); 389 (3); 383 (4)

20,95 % так і при 13,80 % наближається до  $1000 \text{ мг/м}^3$ . При температурі  $700^{\circ}\text{C}$  концентрація  $\text{CO}$  суттєво нижча при концентрації кисню 13,80 % у порівнянні з повітрям, де концентрація кисню 20,95 %.

Очевидно, що вміст кисню в газовій суміші до певної міри дозволяє регулювати концентрації утвореного монооксиду карбону. Але для більш суттєвого її зниження доцільно застосувати каталізатори [5] або установки по його окисленню [348].

Дещо несподіваними були результати спостереження за зміною концентрацій водню та метану при нагріванні вуглецевого матеріалу при продуванні суміші повітря та  $\text{CO}_2$ . Так, при зниженні концентрацій кисню в газовій суміші (табл. 5.12) концентрації водню були дуже низькими. Водень практично був відсутній у газовій суміші. Проте концентрації метану сягали  $900\text{--}1000 \text{ мг/м}^3$  при температурі  $400^{\circ}\text{C}$  та  $150\text{--}200 \text{ мг/м}^3$  при температурі  $700^{\circ}\text{C}$ . Зниження концентрації водню можна пояснити прискоренням його конверсії з утворенням метану та, можливо, зниженням швидкості утворення за рахунок зменшення вмісту водяної пари при розведенні повітря потоком  $\text{CO}_2$ . Накопичення концентрації метану при температурах

Таблиця 5.12 – Зміна концентрації водню та метану із часом пропускання суміші діоксиду вуглецю з повітрям через термокамеру за температури, °C: 400 (1); 500 (2); 600 (3) та 700 (4) при витраті газової суміші,  $\text{дм}^3/\text{год}$ : 470 (1); 609 (2); 389 (3); 383 (4)

t, год	[H <sub>2</sub> ], мг/м <sup>3</sup>				[CH <sub>4</sub> ], мг/м <sup>3</sup>			
	1	2	3	4	1	2	3	4
0,5	13,24	0,00	4,32	0,00	921	208	250	150
1	7,29	0,00	3,57	0,00	932	259	308	158
1,5	6,21	0,00	3,32	0,00	935	284	295	166
2	5,51	0,00	3,27	0,00	939	294	276	173
2,5	3,58	0,00	3,23	0,00	989	297	274	178
3	2,08	0,00	3,20	0,00	1017	301	272	183
3,5	0,85	0,00	2,98	0,00	1015	308	263	195
4	0,00	0,00	2,68	0,00	1010	316	257	204

400 та 500 °C можна пояснити переважанням швидкості реакцій його утворення над реакціями його конверсії. При цьому цей ефект значно помітніший при нижчій температурі.

З підвищенням температури швидкість окиснення утвореного метану зростає, що призводить до зниження його концентрації до 257 мг/м<sup>3</sup> при температурі 600 °C та до 204 мг/м<sup>3</sup> при температурі 700 °C, хоча при концентрації кисню 20,95 % його концентрації ще нижчі (табл. 5.11).

Таким чином, при вивченні процесів газоутворення підчас нагрівання термоантрацитної пересипки в термокамері за температур 19–869 °C при пропусканні через камеру суміші повітря та CO<sub>2</sub> було показано, що в процесі термообробки вуглецевого матеріалу відбувається утворення моно- та діоксиду вуглецю, водню та метану. Інтенсивність окиснення вуглецю зростає при підвищенні концентрації кисню у газовій суміші за температур, вищих 500 °C. Утворення водню та метану відмічене при температурах, вищих 300 °C.

Також встановлено значний вплив концентрації кисню та CO<sub>2</sub> на вміст CO, H<sub>2</sub> та CH<sub>4</sub> у газовій суміші при подачі у камеру повітря та CO<sub>2</sub>. Мінімальні концентрації

CO відмічені при концентрації кисню 14 % та CO<sub>2</sub> 31 %. При подальшому підвищенні концентрації кисню або CO<sub>2</sub> вміст CO в газовій суміші зростає. За даних концентрацій O<sub>2</sub> та CO<sub>2</sub> у газовій суміші відмічене зростання концентрації метану до 250–1000 мг/м<sup>3</sup>.

При визначенні характеру зміни концентрації монооксиду вуглецю в газових потоках суміші повітря та CO<sub>2</sub> за постійних температур (400–800 °C) в термокамері з вуглецевим матеріалом пересипки від часу термообробки встановлено, що при концентраціях кисню від 14,00 до 20,95 % при температурах, вищих 600 °C, концентрація CO знижується з часом термообробки. Це свідчить про те, що процеси його окиснення за даних умов проходять швидше за процеси його утворення.

#### **5.6 Вплив температури, складу і витрати газоповітряної суміші, парів води на процеси окиснення вуглецевого матеріалу пересипки**

Згідно отриманих результатів по визначенню зміни температури вуглецевого матеріалу із часом нагрівання (табл. 5.13), температура в термокамері за 7 годин зростає із 18,6–21,0 °C до 790–860 °C. При цьому за різних концентрацій кисню температура процесів у незначній мірі відрізняються. При цьому, якщо протягом перших двох годин приріст температур носить випадковий характер, протягом останніх п'яти годин температура зростає швидше при збільшенні концентрації кисню в газовій суміші. Можливо, це пов'язано із підвищенням тепловиділення при інтенсифікації окиснення вуглецю.

Слід відмітити, що зміна концентрації утвореного монооксиду вуглецю була не настільки однозначною. Насамперед, суттєве збільшення концентрації монооксиду вуглецю відбувається при температурах, близьких до 500 °C, та в ще більшій мірі концентрація CO зростає при температурах 650–800 °C. Найнижчі концентрації монооксиду вуглецю у газових сумішах відмічені при концентрації кисню 14 %. При підвищенні концентрації кисню до 15,5 % відмічений максимальний вміст CO (на рівні 13125–16125 мг/м<sup>3</sup>). При подальшому зростанні концентрації кисню в газовій суміші вміст монооксиду вуглецю в газах на виході з термокамери дещо знижується.

Таблиця 5.13 – Зміна температури (у термокамері, концентрації CO та питомої кількості утвореного монооксиду вуглецю з часом нагрівання при концентрації кисню в газовій суміші, %: 14,06 (1), 15,50 (2), 17,50 (3), 20,95 (4) при витраті газової суміші, дм<sup>3</sup>/год: 376 (1); 350 (2); 323 (3); 350 (4)

t, год	T, °C				C <sub>CO</sub> , мг/м <sup>3</sup> / Q <sub>CO</sub> , мг/(г·год)			
	1	2	3	4	1	2	3	4
0	21	20	20	18,6	0/0	0/0	0/0	0/0
1	265	270	258	219	63/0,05	0/0	0/0	0/0
2	339	335	320	335	187/0,16	125/0,10	63/0,05	63/0,06
3	394	393	396	421	250/0,21	188/0,15	250/0,19	500/0,46
4	490	476	513	541	1125/0,95	438/0,36	313/0,23	4688/4,35
5	644	634	653	665	5125/4,33	3000/2,44	5312/3,98	4125/3,83
6	795	785	731	847	7188/6,07	16125/13,09	11188/8,38	6375/5,91
7	850	850	850	860	4875/4,12	13125/10,66	9875/7,39	7375/6,85
Σ Q <sub>CO</sub> , мг/(г·год)					15,9	26,8	20,2	21,5

Так само, як із концентрацією кисню, із підвищенням температури змінюється питома кількість утвореного монооксиду вуглецю. Максимальна питома кількість монооксиду вуглецю (13,09-10,66 мг/(г·год)) утворюється при концентрації кисню 15,5 % при температурах 795–850 °C.

Про зміну концентрації діоксиду вуглецю в процесі термообробки вуглецевого матеріалу можна судити по результатах, приведених на рис. 5.19. При концентрації кисню 14,06 % приріст концентрації CO<sub>2</sub> в суміші після термообробки сягає від 0,183 моль/м<sup>3</sup> до 2,036 моль/м<sup>3</sup>. Щодо CO, то концентрація змінюється від 0,0089 до 0,2567 моль/м<sup>3</sup> (табл. 5.13). При концентрації кисню в газовій суміші 15,5 % максимальний приріст концентрації CO<sub>2</sub> сягає 0,9107 моль/м<sup>3</sup>, тоді як максимальний приріст CO досягнув 0,5759 моль/м<sup>3</sup>, що досить близько до зміни концентрації CO<sub>2</sub>.

Найбільше зниження маси зразку вуглецевого матеріалу пересипки (ΔМп) при термічній обробці за концентрацій кисню 14,0–17,5 % спостерігалось при концентра-

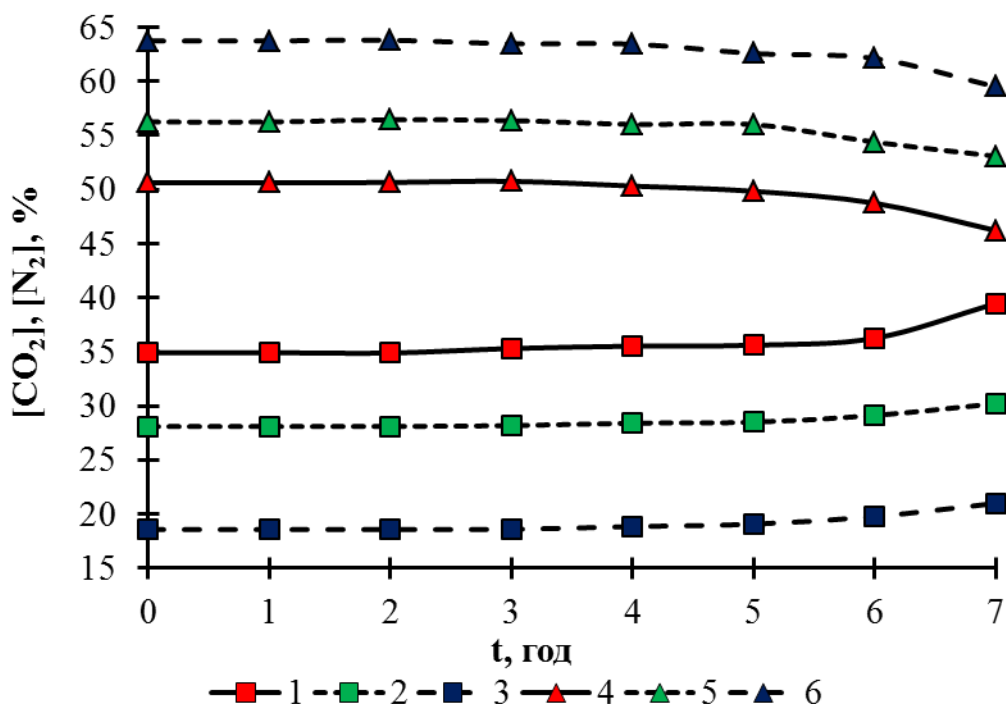


Рисунок 5.19 – Зміна концентрації діоксиду вуглецю (1; 2; 3) та азоту (4; 5; 6) з часом при пропусканні газоповітряної суміші з концентрацією кисню 14,06 % (1; 4); 15,50 % (2; 5); 17,50 % (3; 6) при витраті,  $дм^3/год$ : 376 (1;4); 350 (2;5); 323 (3;6) (практична та теоретична втрата маси пересипки  $\Delta M_{п1}=15,00$  г;  $\Delta M_{п2}=9,90$  г;  $\Delta M_{п3}=8,40$  г;  $\Delta M_{т1}=14,37$  г;  $\Delta M_{т2}=9,30$  г;  $\Delta M_{т3}=8,35$  г)

ції кисню 14,0 %, а найменше зниження маси за концентрації – 17,5 % (рис. 5.19, табл. 5.14). Теоретично розраховані втрати маси ( $\Delta M_t$ ) по кількості утворених монооксиду та діоксиду вуглецю близькі до втрат маси, визначених масометрією. Збільшення втрат маси зразків (рис. 5.19) скоріше обумовлені більшою витратою газової суміші, ніж зниженням концентрації кисню.

Необхідно зазначити, що в процесі термообробки вуглецевого матеріалу газовою сумішшю, що містить кисень у концентрації 14,06–17,5 %, збільшення концентрації метану (рис. 5.20) спостерігається уже при температурах 258–270 °С. Це можна пояснити тим, що метан виділяється, в основному, за рахунок дегазації вуглеводнів з вуглецевого матеріалу.

Що ж до інтенсивності окиснення вуглецю сумішшю повітря та діоксиду вуглецю, то по результатах, приведених на рис. 5.21, 5.22 і в табл. 5.14, можна сказати, що інтенсивність окиснення зростає із підвищенням температури та із збільшенням

Таблиця 5.14 – Зміна маси вуглецевого матеріалу пересипки протягом 7 годин у залежності від вмісту кисню, температури та витрати газової суміші

T, °C		[O <sub>2</sub> ], %	V, дм <sup>3</sup> /год	C <sub>KMnO<sub>4</sub></sub> , %	Мпоч, г	Мкін, г	ΔМп, г	ΔМт, г	ΔМ, %
min	max								
21,0	860	20,95	588	—	376,5	340,1	36,4	36,4	9,668
18,5	885	20,95*	588	—	382,3	340,2	42,1	41,8	11,012
17,7	860	20,95	588	1	362,4	303,6	58,8	58,6	16,251
19,4	855	20,95	588	5	329,5	258,0	71,5	70,9	21,700
20,7	860	20,95*	588	5	385,1	325,0	60,1	59,3	15,606
20,0	800	17,50	323	—	431,4	423,0	8,5	8,4	1,970
21,0	820	15,50	350	—	431,4	421,5	9,9	9,5	2,29
21,0	822	14,06	376	—	445,0	430,0	15,0	14,4	3,37
18,31	747	7,63	338	5	359,1	347,0	12,1	10,9	3,36

\*Умови проведення при насиченні повітря парами води

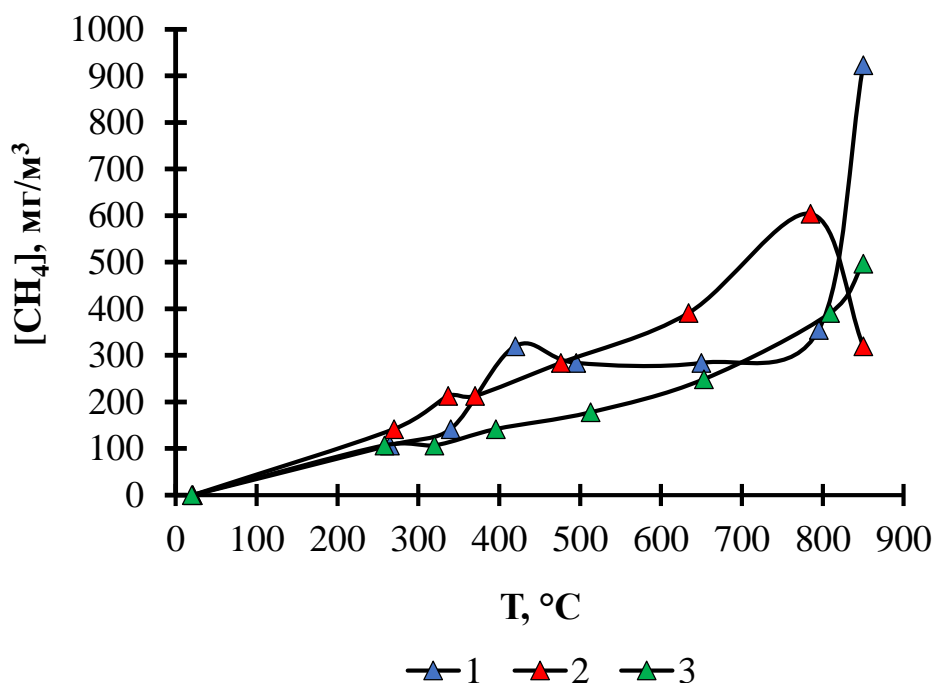


Рисунок 5.20 – Залежність концентрації метану від температури в термокамері за витрати кисню в газоповітряній суміші, дм<sup>3</sup>/год: 52,60 (1); 54,25 (2); 56,53 (3)

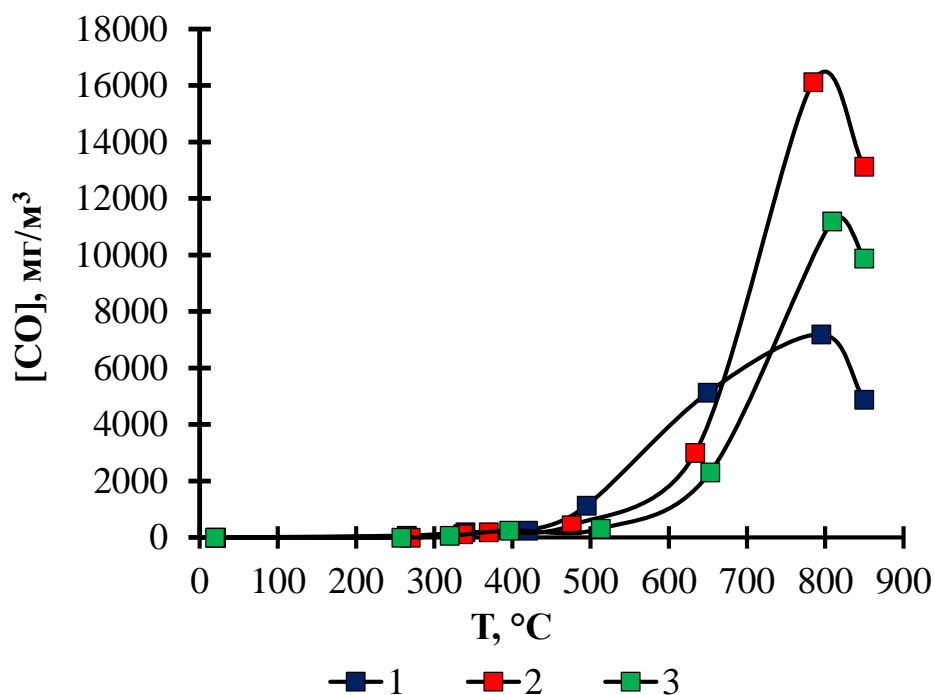


Рисунок 5.21 – Залежність концентрації монооксиду вуглецю від температури в термокамері за витрати кисню в газоповітряній суміші,  $\text{дм}^3/\text{год}$ :  
52,60 (1); 54,25 (2); 56,53 (3)

витрати газоповітряної суміші. При концентрації кисню більше 14 % збільшення вмісту даного газу мало впливає на інтенсивність окиснення вуглецю. Головними параметрами є температура та витрата суміші. Так, при концентраціях кисню 14,06; 15,50 та 17,50 % при витратах газів відповідно 376,0; 350,0 та 323,0  $\text{дм}^3/\text{год}$  у термокамеру поступало відповідно 52,60; 54,25 та 56,53  $\text{дм}^3$  кисню на годину. Тому це мало впливало на інтенсивність утворення монооксиду та діоксиду вуглецю.

З іншої сторони, при подаванні в термокамеру повітря, насиченого парами води, результати суттєво відрізняються (рис. 5.22). Якщо при температурах 546–660 °C концентрації монооксиду вуглецю були близькими при подачі сухого і вологого повітря (відповідно 5875 і 6062  $\text{мг}/\text{м}^3$  при температурі 546 °C та 4313 і 5378  $\text{мг}/\text{м}^3$  при температурі 660 °C), то при температурах 660–850 °C концентрація CO сягала 6375  $\text{мг}/\text{м}^3$  в випадку подачі сухого і 1125  $\text{мг}/\text{м}^3$  при подачі вологого повітря. Різниця концентрацій монооксиду вуглецю сягала 6000  $\text{мг}/\text{м}^3$  у температурному діапазоні 850–870 °C. Очевидно, що це обумовлено каталітичною дією парів води на окиснення

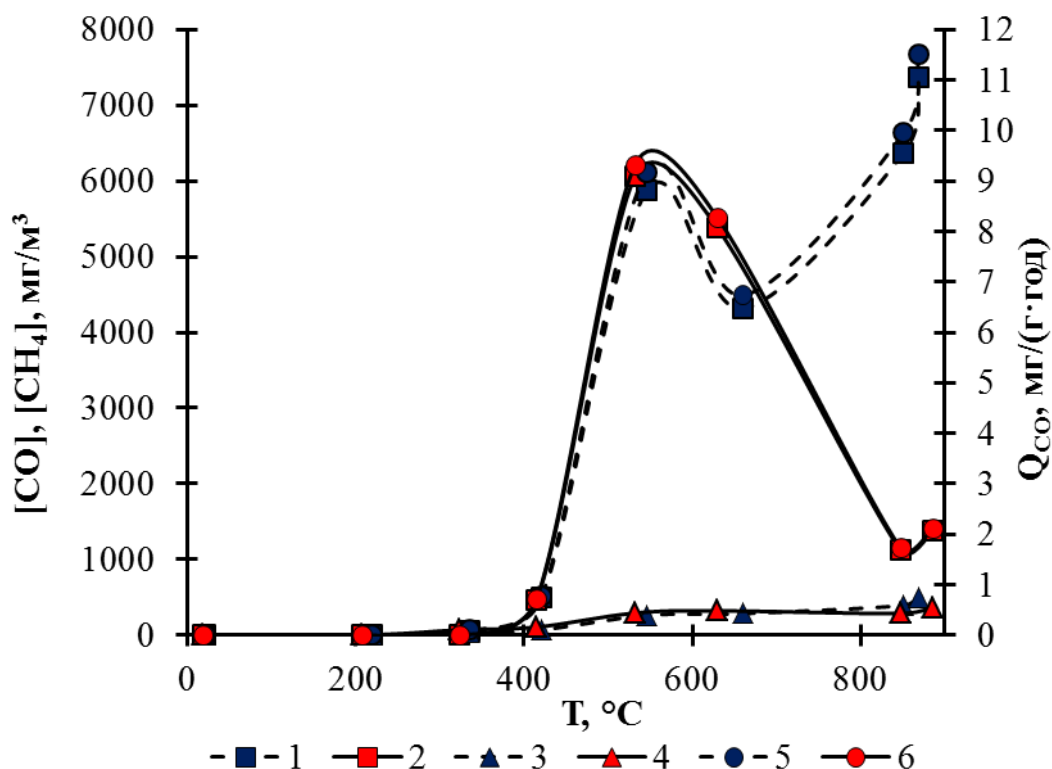


Рисунок 5.22 – Вплив температури в термокамері на зміну концентрації монооксиду вуглецю (1; 2), метану (3; 4) та питомої кількості утвореного монооксиду вуглецю (5; 6) при пропусканні через термоантрацитний вуглецевий матеріал повітря (1; 3; 5) та вологого повітря (2; 4; 6) з витратою 588 дм<sup>3</sup>/год

монооксиду вуглецю при високих температурах. Крім того, при подачі повітря, насиченого водою, маса вуглецевого матеріалу знизилась на 42,1 г, тоді як при подачі повітря без насичення парами води зниження маси вуглецевого матеріалу було менше – 36,4 г.

### 5.7 Вплив нанесеного на вуглецевий матеріал пересипки оксиду марганцю (IV) на інтенсивність окиснення вуглецю і співвідношення в продуктах окиснення монооксиду та діоксиду вуглецю

Для інтенсифікації процесів окиснення монооксиду вуглецю під час термообробки вуглецевого матеріалу пересипки його модифікували 1 %- та 5 %-вими розчинами перманганату калію за методикою, описаною в підрозділі 2.6.4 [349]. В



процесі модифікації перманганат калію взаємодіє з вугіллям, в результаті чого відновлюється до  $\text{MnO}_2$  і залишається на його поверхні у вигляді мікрокристалів.

Результати по використанню вуглецевого матеріалу, модифікованого 1 %-вим розчином перманганату калію, приведені в табл. 5.15. При пропусканні чистого

Таблиця 5.15 – Зміна температури, концентрації  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  та  $Q_{\text{CO}}$  з часом нагрівання вуглецевого матеріалу, модифікованого 1 %-вим розчином  $\text{KMnO}_4^*$

t, год	T, °C			$\text{CO}_2$ , % / $\text{C}_{\text{CO}_2}$ , %			$\text{C}_{\text{CO}}$ , мг/м <sup>3</sup> / $\text{C}_{\text{CH}_4}$ , мг/м <sup>3</sup>			$Q_{\text{CO}}$ , мг/(г·год)		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
0	16,7	19,8	26,0	20,95/ 0,03	18,45/ 15,30	16,15/ 28,81	0/ 0	0/ 0	0/ 0	0,0	0,0	0,0
1	288	315	216	20,95/ 0,04	18,46/ 15,35	16,12/ 28,82	125/ 1207	0/ 71	0/ 71	0,21	0,0	0,0
2	372	335	320	20,95/ 0,08	17,89/ 15,39	16,14/ 28,78	125/ 781	0/ 35	0/ 248	0,21	0,0	0,0
3	465	427	384	18,84/ 1,89	17,28/ 15,93	16,12/ 28,85	125/ 746	63/ 71	63/ 250	0,21	0,07	0,08
4	528	484	470	18,03/ 2,66	16,51/ 16,57	15,44/ 28,90	500/ 852	313/ 107	125/ 250	0,84	0,35	0,17
5	674	591	593	16,51/ 4,41	15,57/ 17,38	12,77/ 29,65	2437/ 1030	2875/ 319	2938/ 284	4,11	3,22	3,90
6	847	838	793	14,81/ 5,59	13,73/ 17,48	12,77/ 32,18	2875/ 1278	3000/ 319	4313/ 532	4,85	3,36	5,72
7	—	868	826	—	12,99/ 18,35	10,47/ 34,46	—	1000/ 284	6125/ 604	—	1,12	8,12
$\Sigma Q_{\text{CO}}$ , мг/(г·год)										10,4	8,1	18,0

\*Умови проведення при продуванні через термокамеру: 1 – повітря з концентрацією кисню 20,95 % ( $V=588 \text{ дм}^3/\text{год}$ ),  $\Delta M_{\text{П}1}=46,0 \text{ г}$ ; 2 – суміші повітря та  $\text{CO}_2$  з концентрацією кисню 18,45 % при витраті  $\text{CO}_2$   $60 \text{ дм}^3/\text{год}$  ( $V=392 \text{ дм}^3/\text{год}$ ),  $\Delta M_{\text{П}2}=35,3 \text{ г}$ ; 3 – суміші повітря та  $\text{CO}_2$  з концентрацією кисню 16,15 % при витраті  $\text{CO}_2$   $130 \text{ дм}^3/\text{год}$  ( $V=464 \text{ дм}^3/\text{год}$ ),  $\Delta M_{\text{П}3}=24,2 \text{ г}$

повітря приріст концентрації діоксиду вуглецю сягнув 5,56 % при температурі 674–847 °C, а концентрація монооксиду вуглецю знизилась із 5375–7375 мг/м<sup>3</sup> (табл. 5.13) до 2437–2875 мг/м<sup>3</sup>.

В разі пропускання через термоантрацитний вуглецевий матеріал суміші повітря та  $\text{CO}_2$  було відмічене зниження ефективності окиснення  $\text{CO}$ . Так, при концентрації кисню 18,45 % максимальна концентрація  $\text{CO}$  сягала  $3000 \text{ мг/м}^3$ , а при концентрації кисню 16,15 % максимальний вміст  $\text{CO}$  був на рівні  $6125 \text{ мг/м}^3$ .

Максимальний приріст концентрацій  $\text{CO}_2$  сягав відповідно 3,05 та 5,65 %. По мірі зниження концентрації кисню втрата маси сягала відповідно 46,0; 35,5 та 24,2 г.

Результати, отримані при витраті повітря  $588 \text{ дм}^3/\text{год}$  з використанням вуглецевого матеріалу, модифікованого 1%- та 5 %-вими розчинами перманганату калію, приведені на рис. 5.23, 5.24 та у табл. 5.16.

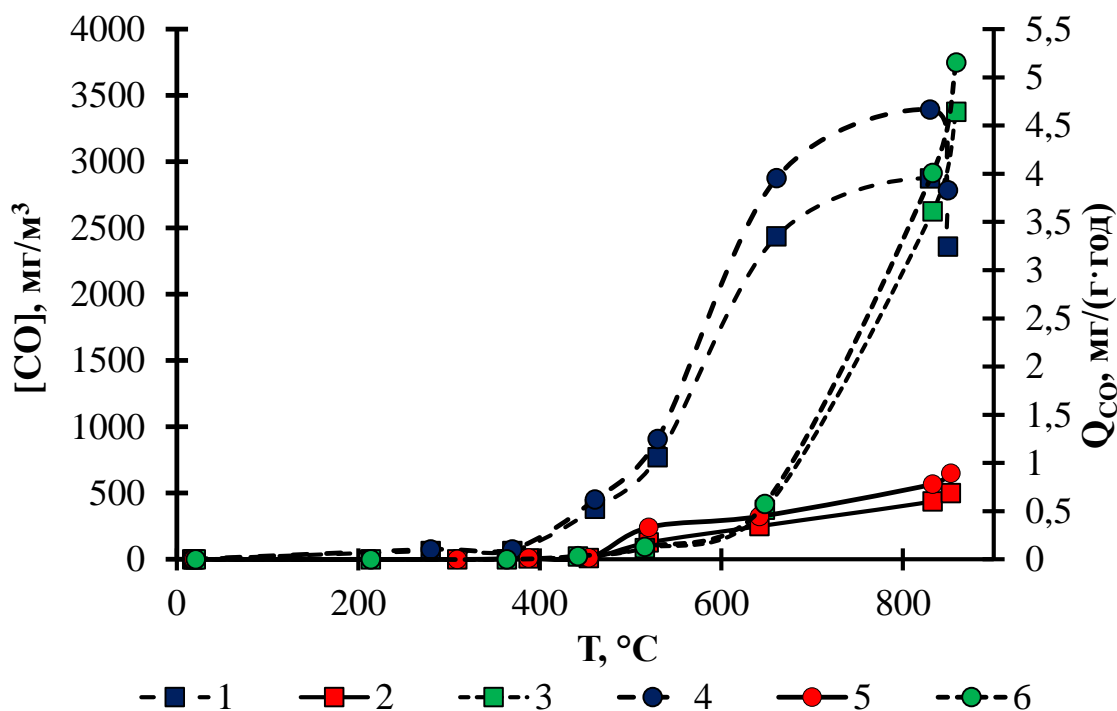


Рисунок 5.23 – Залежність концентрації монооксиду вуглецю (1; 2; 3), питомої кількості утвореного монооксиду вуглецю (4; 5; 6) від температури в термокамері при пропусканні повітря (1; 2; 4; 5) та вологого повітря (3; 6) через термоантрацитний вуглецевий матеріал пересипки, модифікований розчином 1 %- (1; 4) та 5 %-вого (2; 3; 5; 6) перманганату калію за витрати повітря  $588 \text{ дм}^3/\text{год}$

Як видно з рис. 5.23, при використанні матеріалу, модифікованого 5%-вим розчином перманганату калію, максимальна концентрація  $\text{CO}$  в газовій суміші не

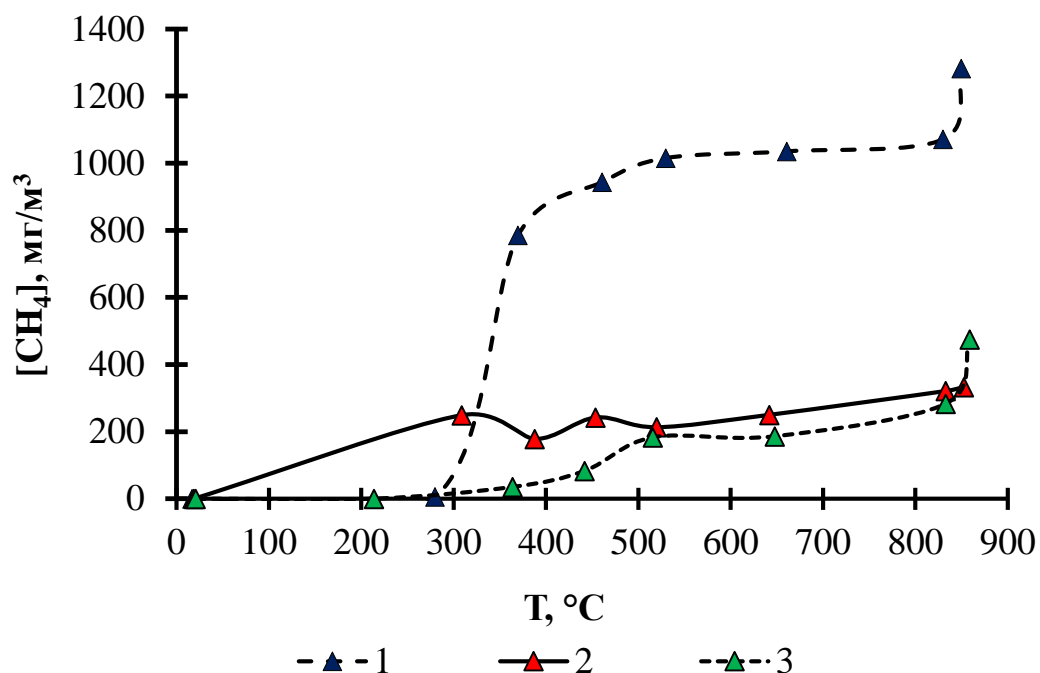


Рисунок 5.24 – Залежність концентрації метану від температури в термокамері при пропусканні повітря (1; 2) та вологого повітря (3) через термоантрацитний вуглецевий матеріал, модифікований розчином 1 %- (1) та 5 %-вого (2; 3) перманганату калію за витрати повітря 588 дм<sup>3</sup>/год

мг/м<sup>3</sup> при температурах 800–850 °C. При цьому застосування вологого повітря призвело до значного приросту концентрації CO<sub>2</sub> у газовій суміші (табл. 5.16).

Очевидно, що діоксид марганцю відіграє роль каталізатора окиснення CO в присутності кисню. Проте ефективність окиснення CO на діоксиді марганцю різко знижується при зменшенні концентрації кисню в повітряній суміші до 8,31 % (рис. 5.25). Як видно з рис. 5.25, концентрація CO в газовій суміші після термокамери досягає 3250–7875 мг/м<sup>3</sup> при температурах 618–749 °C.

Отже, при вивченні процесів утворення монооксиду вуглецю встановлено, що помітне окиснення вуглецевого матеріалу в термокамері при продуванні газоповітряних сумішей із вмістом кисню 8–21 % починається при температурах, вищих 500 °C, а значні концентрації монооксиду вуглецю утворюються при температурах 600–800 °C. За концентрації кисню 14 % вміст монооксиду вуглецю мінімальний у вибраному діапазоні концентрацій кисню. Кількість окисненого

Таблиця 5.16 – Зміна температури, концентрації CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> з часом нагрівання при продуванні через термокамеру сухого (1; 3; 4) та вологого повітря (2; 5)\*

t, год	T, °C					C <sub>CO2</sub> , % / C <sub>O2</sub> , %				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
0	21	19	18	19	21	0,03/ 20,95	0,03/ 20,95	0,03/ 20,95	0,03/ 20,95	0,03/ 20,95
1	219	207	288	315	212	0,04/ 20,95	0,04/ 20,95	0,04/ 20,95	0,82/ 19,53	0,14/ 19,39
2	335	316	368	390	360	0,07/ 20,76	0,14/ 20,94	0,09/ 20,90	2,58/ 18,08	1,61/ 18,13
3	421	414	464	460	436	0,15/ 20,59	0,34/ 20,85	1,06/ 20,88	3,91/ 17,48	1,95/ 17,60
4	541	535	528	520	510	0,77/ 20,03	1,86/ 18,76	1,74/ 17,74	3,27/ 17,43	2,07/ 17,51
5	665	627	658	640	643	2,52/ 18,02	3,22/ 16,71	3,00/ 15,74	3,35/ 16,57	2,72/ 17,00
6	847	845	838	832	832	3,74/ 17,11	3,81/ 16,61	5,60/ 14,08	4,13/ 16,54	4,57/ 15,31
7	860	885	860	855	860	4,38/ 16,71	4,08/ 13,57	7,30/ 11,63	4,65/ 15,92	6,18/ 13,82

\*Умови модифікування термоантрацитного вуглецевого матеріалу: 1, 2 – немодифікований; 3 – модифікований 1 %-вим розчином перманганату калію; 4, 5 – модифікований 5 %-вим розчином перманганату калію

вуглецю в діапазоні концентрацій кисню 8–21 % більше залежить від рівня температур і витрати газової суміші, ніж від концентрації кисню.

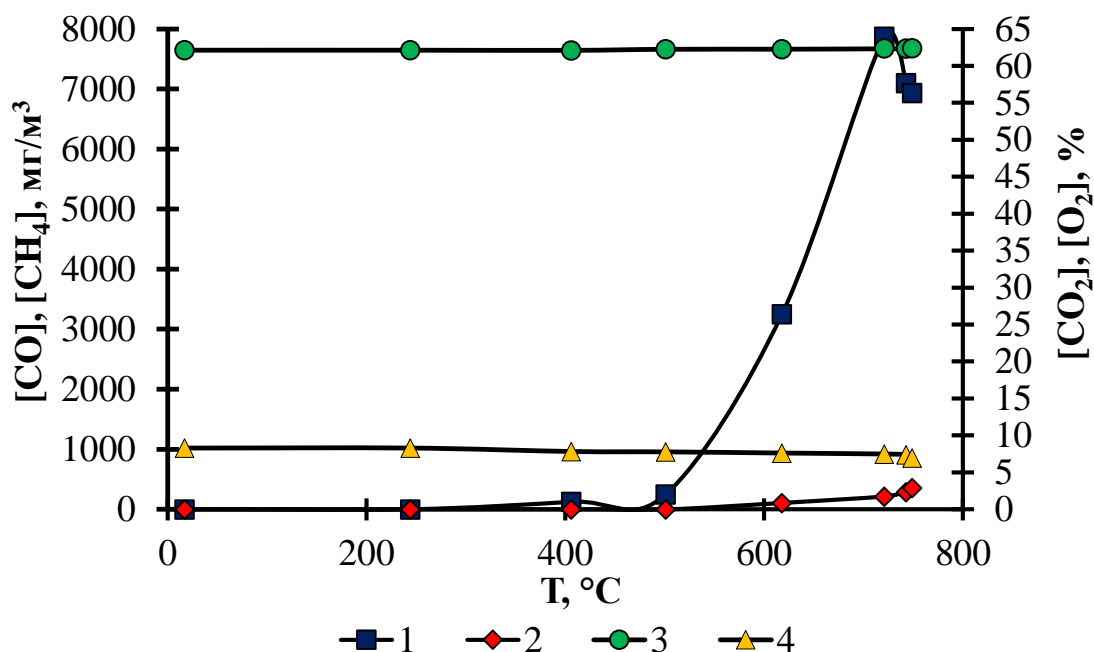


Рисунок 5.25 – Залежність концентрації монооксиду вуглецю (1), метану (2), діоксиду вуглецю (3) та кисню (4) від температури у термокамері при пропусканні газової суміші з витратою 337 дм<sup>3</sup>/год через термоантрацитний вуглецевий матеріал пересипки, модифікований 5 %-вим розчином перманганату калію

## Висновки до Розділу 5

1. В результаті фізичного моделювання процесів термообробки пересипки як виду вуглецевого матеріалу з'ясовано, що у процесі термоокиснення пересипки при пропусканні газової суміші з вмістом кисню 13–18 % до температур 850 °C основна маса монооксиду вуглецю утворюється за температур 500-850 °C. Враховуючи, що монооксид вуглецю утворюється за температур, вищих 400 °C, даний факт дає можливість окиснювати CO у присутності каталізаторів до CO<sub>2</sub> та суттєво знижувати викиди монооксиду вуглецю. Найнижча кількість монооксиду вуглецю у газових сумішах відмічена при концентрації кисню 14 %. Зниження швидкості підйому температури заготовок при концентрації кисню 13,8–14,4 % сприяє їх дегазації при концентрації CO у газовій суміші на рівні 125-270 мг/м<sup>3</sup>.

2. Результати фізичного моделювання процесів термообробки пеку як виду вуглецевого матеріалу вказують на те, що у процесі термоокиснення пеку при пропусканні газової суміші з вмістом кисню 13–18 % до температур 850 °C основна маса монооксиду вуглецю утворюється за температур 341–716 °C. Пек завдяки

наявності великої кількості летких речовин забезпечує найвищу швидкість окиснення вуглецю, що утворюється в результаті піролізу з виділенням метану та CO, що суттєво за цим показником переважає пересипку.

3. Дослідження процесів термообробки шихти як виду вуглецевого матеріалу демонструють наступні результати. У процесі термоокиснення шихти при пропусканні газової суміші з вмістом кисню 13–18 % до температур 850 °C основна маса монооксиду вуглецю утворюється за температур, вищих 420–450 °C, і досягало максимальних значень при температурах 520–570 °C. Досягнення максимуму виділення CO в процесі нагрівання шихти при температурах, значно нижчих ніж для пересипки та гранульованого пеку, обумовлює стійкість пресованої заготовки до окиснення.

4. Результати досліджень процесів термоокиснення вуглецевих компонентів (пересипка, пек, шихта) при пропусканні газової суміші з вмістом кисню 13–18 % до температур 850 °C вказують на те, питома кількість утвореного монооксиду вуглецю на 1 г вуглецевого завантаження протягом години у межах температур до 850 °C залежить від типу вуглецевого матеріалу, витрати газової суміші, концентрації в ній кисню та температурного режиму. Внаслідок швидкої зміни температури максимум утворення монооксиду вуглецю зсувається в область більш високих температур.

5. При вивченні процесів газоутворення під час нагрівання термоантрацитної пересипки в термокамері за температур 19–869 °C при пропусканні через камеру суміші повітря та CO<sub>2</sub> показано, що в процесі термообробки вуглецевого матеріалу відбувається утворення моно- та діоксиду вуглецю, водню та метану. Інтенсивність окиснення вуглецю зростає при підвищенні концентрації кисню у газовій суміші при температурах, вищих 500 °C. Утворення водню та метану відмічене при температурах, вищих 300 °C. Також встановлено значний вплив концентрації кисню та CO<sub>2</sub> на вміст CO, H<sub>2</sub> та CH<sub>4</sub> у газовій суміші при подачі у камеру повітря та CO<sub>2</sub>. Мінімальні концентрації CO відмічені при концентраціях кисню та CO<sub>2</sub> на рівні 14 % 31 % відповідно.

6. При визначенні характеру зміни концентрації монооксиду вуглецю в газових потоках суміші повітря та CO<sub>2</sub> за постійних температур (400–800 °C) в термокамері з

вуглецевим матеріалом пересипки від часу термообробки встановлено, що при концентраціях кисню від 14 до 21 % при температурах, вищих 600 °С, концентрація СО знижується з часом термообробки. Це свідчить про те, що процеси окиснення монооксиду вуглецю за даних умов проходять швидше за процеси його утворення.

7. При вивченні впливу нанесеного на вуглецевий матеріал оксиду марганцю (IV) на інтенсивність окиснення вуглецю встановлено, що діоксид марганцю відіграє роль каталізатора окиснення СО в присутності кисню. За даних умов та концентрації кисню 14 % вміст монооксиду вуглецю мінімальний у діапазоні концентрацій кисню в межах 8–21 %.

## РОЗДІЛ 6

### РОЗРОБКА РЕСУРСООЩАДНИХ ЗАХОДІВ КАТАЛІТИЧНОГО ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ ТА СМОЛИСТИХ РЕЧОВИН У ПРОЦЕСАХ ВИПАЛЮВАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

Підприємства виробництва електродної продукції викидають у навколишнє середовище близько 4–5 млн. м<sup>3</sup> газів за годину. В основному, димовий газ містить монооксид вуглецю та смолисті речовини, що є сумішшю ароматичних поліциклічних вуглеводнів [50]. Для зменшення викидів монооксиду вуглецю та поліциклічних ароматичних вуглеводнів частіше за все використовують адсорбційний, термічний та каталітичний методи.

Методи адсорбції, що широко застосовуються в промисловості для очищення газів, у даному випадку непридатні для застосування безпосередньо в технологічному процесі випалювання електродів. Складність їх застосування обумовлена:

- великими об'ємами газів, які необхідно очищувати;
- необхідністю попереднього видалення пилу та інших домішок і утилізації газів регенерації;
- втратою адсорбенту внаслідок його механічного руйнування;
- зниженням активності в процесі експлуатації, що, своєю чергою, вимагає значних капітальних затрат.

Головним недоліком очищення газів від монооксиду вуглецю є недостатня ефективність його очищення при високій початковій концентрації СО [350].

У разі використання термічного окиснення монооксиду вуглецю шляхом його допалювання до діоксиду вуглецю необхідно досягати температури 850–900 °С, що передбачає спалювання великих об'ємів природного газу [348]. Більше того, термічний метод не завжди дозволяє знизити вміст СО до рівня граничнодопустимих викидів.

Одним із ефективних методів очищення газових викидів від монооксиду вуглецю та поліциклічних ароматичних вуглеводнів є метод, оснований на використанні каталізаторів [8, 156]. Ефективно каталітичне окиснення домішок у



продуктах горіння протікає, як правило, при температурах вищих 300 °C [351]. Процес окиснення відбувається при малому часі контакту з каталізаторами, що пов'язано з великими швидкостями потоків промислових викидів. Головні переваги каталітичного методу в порівнянні з термічним методом допалювання полягають у спрощенні технологічного процесу, зниженні температури та значному збільшенні швидкості та підвищенні ефективності очищення.

Відомі способи очищення димових газів як шляхом часткового допалювання токсичних речовин на перекритті з шамотної крошки, що розміщується в підсклепінному просторі камер [352], так і шляхом спалювання з використанням інтерметалідів [353, 354], відвальних шлаків чорної металургії [351, 355] та муллітокремнеземного волокнистого матеріалу [356, 357]. За способами [353–357] очистку проводять у реакторі, що встановлюється стаціонарно на виході з борову печі, з технологічним обладнанням, що забезпечує як часткове спалювання СО та смолистих речовин і одночасне нагрівання димових газів до заданої температури, так і роботу каталізаторів у заданих умовах. Для кожної печі для випалювання необхідний свій реактор. Муллітокремнеземні фільтр-мати можливо розташовувати і на поверхні пересипки, проте недоліком даного способу є малий термін служби матеріалу внаслідок його перекристалізації в процесі випалювання. Крім того, внаслідок низької ефективності окиснення, не більше 50 % [357], під час проведення процесу відбувається сорбція смолистих речовин на каталізаторах разом з присутнім в димових газах пилом. Неоднорідність потоку газу, що очищується, по шару каталізатора, сорбція аерозолів смолистих речовин, збагачених пилоподібними частинками мінеральних речовин і сажі, і локальне неповне їх згоряння при обраних температурах спалювання призводять до закоксування каталізаторів і, як наслідок, до зростання гідравлічного опору фільтрації газів, порушення режиму роботи печі для випалювання. Для виробництв графітових електродів більш перспективним напрямком є модернізація регламенту випалювання електродів [322], перевага якого полягає в економічній доцільності. При цьому різко знижуються витрати на будівництво установок по очищенню газів, як це пропонується в роботах [211, 212]. Крім того, при будівництві установок по каталітичному окисненню газових викидів

необхідно витратити велику кількість природного газу на підігрів газових викидів, що необхідно для знешкодження монооксиду вуглецю та ароматичних вуглеводнів.

Можливим варіантом для модернізації регламенту випалювання є включення каталізаторів у вуглецеву пересипку «зелених» електродів, що дозволить суттєво знизити концентрацію монооксиду вуглецю у газових викидах печей випалювання електродів.

## **6.1 Розробка науково-технічних рішень для зменшення викидів монооксиду вуглецю шляхом застосування окисно-марганцевого каталізатора, нанесеного на вуглецевий матеріал пересипки**

### **6.1.1 Обґрунтування застосування каталізатора, нанесеного на пересипку, в процесах окиснення вуглецевого матеріалу при високих температурах**

Згідно [4] вуглець за високих температур взаємодіє з киснем за реакціями (4.11), (4.12), (4.13). Тому зрозуміло, що на першому етапі окиснення молярні співвідношення монооксиду та діоксиду вуглецю дорівнюють 2:1 або 1:1. Проте отримані результати дають дещо інше співвідношення (табл. 5.13, рис. 5.19). Максимальна концентрація монооксиду вуглецю сягає  $126 \text{ ммоль/м}^3$ , тоді як за аналогічних умов концентрація діоксиду вуглецю склала  $455 \text{ ммоль/м}^3$ . В інших випадках концентрація  $\text{CO}_2$  іще більше переважала концентрацію  $\text{CO}$ . Це пояснюється тим, що монооксид вуглецю в присутності слідів водяної пари взаємодіє з киснем з утворенням діоксиду вуглецю. Якщо врахувати, що максимальні концентрації монооксиду вуглецю досягнуті в діапазоні температур  $500\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$ , то можна сказати, що в даному діапазоні температур значна частина монооксиду вуглецю не доокиснюється до кінця.

Якщо розглянути процес в цілому, то крім реакцій (4.11), (4.12), (4.13) проходить реакція (5.5). При цьому в більшості випадків швидкість реакції (5.5) недостатня для повного окиснення монооксиду вуглецю. Швидкість даного процесу можна описати рівнянням:

$$U^{(5.5)} = K^{(5.5)} \cdot [CO]^1 \cdot [O_2]^{1/2}. \quad (6.1)$$

Реально дана реакція проходить у кілька стадій, найбільш ймовірними з яких є (4.16), (4.17), (4.18). Зі стадій реакцій (4.16)–(4.18) швидкість реакції (4.17) є найвищою. Константа швидкості в діапазоні температур 400–600 °C сягає  $1,9 \cdot 10^{12}$ – $2,57 \cdot 10^{12}$  см<sup>3</sup>/(моль·с) [4]. Очевидно, лімітуючою стадією процесу є реакція (4.18), константа швидкості якої в тому ж діапазоні температур змінюється в межах  $1,03 \cdot 10^2$ – $6,89 \cdot 10^4$  см<sup>3</sup>/(моль·с). Отже, процес окиснення монооксиду вуглецю, головним чином, залежить від концентрації кисню в газовій суміші. Проте і швидкість його утворення залежить також від концентрації кисню за постійної кількості вуглецевого матеріалу. Тому його концентрація в газовій суміші (табл. 5.13) залежить як від швидкості окиснення вуглецевого матеріалу, так і від швидкості окиснення CO до CO<sub>2</sub>. З іншої сторони, ступінь окиснення вуглецевого матеріалу до CO та CO<sub>2</sub> у діапазоні концентрацій кисню 14,06–20,95 % менше залежить від концентрації кисню, як від витрати газоповітряної суміші (табл. 5.13, 5.14, рис. 5.19). За час нагрівання вуглецевого матеріалу сумарна втрата його маси за концентрації кисню 14,0; 15,5 та 17,5 % відповідно склала 15,0; 9,9 та 8,4 г.

Відомо, що без утворення гідроксил-радикалів окиснення монооксиду вуглецю до діоксиду неможливе. Тому слід очікувати зниження концентрації монооксиду вуглецю у суміші при підвищенні в ній концентрації водяної пари. Як видно із рис. 5.22, при пропусканні через термокамеру повітря, що насичувалось водяною парою при барботуванні через воду, спостерігалось зниження концентрації монооксиду вуглецю при температурах 630–885 °C. Очевидно, це обумовлено підвищенням швидкості процесу утворення гідроксил-радикалів та, в цілому, процесу окиснення CO в CO<sub>2</sub>. Хоча, загалом, втрати вуглецевого матеріалу при пропусканні звичайного повітря в порівнянні з вологим повітрям дещо менші і складають 36,4 г в порівнянні з 42,1 г. Відносно значна втрата маси вуглецевого матеріалу в порівнянні з дослідями, представленими в табл. 5.14 та на рис. 5.19 (раніше було 15,0–8,5 г), обумовлена більшою витратою повітря та більш високими температурами нагрівання на кінцевій стадії.

Певного зниження концентрації монооксиду вуглецю було досягнуто при використанні вуглецевого матеріалу, модифікованого 1 %-вим розчином перманганату калію (табл. 5.15). Було досягнуто зниження концентрації CO до 1000–3000 мг/м<sup>3</sup> при температурі близько 800 °С. При зниженні концентрації кисню ефект дещо нижчий. При використанні вуглецевого матеріалу, модифікованого 5 %-вим розчином перманганату, було досягнуто зниження концентрації CO більше як на порядок максимально до 500 мг/м<sup>3</sup> (рис. 5.23).

Очевидно, це обумовлено каталітичною дією MnO<sub>2</sub>, який переважно діє за реакціями [5]:



З іншої сторони, якщо врахувати, що в усіх випадках при використанні модифікованого перманганатом калію вуглецевого матеріалу при одній витраті повітря втрата маси вуглецю зростає в 1,6–2,0 рази, то пояснити це просто зростанням швидкості окиснення монооксиду вуглецю неможливо. З однієї сторони, прискорення другої стадії окиснення вуглецю за рахунок каталізатора призводить до прискорення першої стадії за рахунок зниження швидкості зворотного процесу. Це відмічене і при використанні вологого повітря, де вода відігравала роль каталізатора. З іншої сторони, за високих температур не виключена можливість взаємодії діоксиду марганцю із вугіллям, і саме це є причиною значного прискорення процесу окиснення вуглецевого матеріалу. Тому, в разі, коли окиснення вуглецю є небажаним процесом, діоксид марганцю необхідно наносити на інертний матеріал.

Також необхідно відзначити, що при використанні газової суміші, що насичена водяними парами, ефективність доокиснення монооксиду вуглецю зростає при температурах 650–850 °С. При використанні марганцевого каталізатора каталітична дія парів води не спостерігається. При нанесенні на вуглецевий матеріал діоксиду марганцю значно зростає швидкість процесу окиснення монооксиду вуглецю до

діоксиду при зниженні його концентрацій із 13000–16000 мг/м<sup>3</sup> до 500 мг/м<sup>3</sup> при температурах 500–850 °С. Недоліком процесу є збільшення втрат вуглецевого матеріалу в 1,6–2,0 рази за рахунок прискорення процесів окиснення СО до СО<sub>2</sub> і вугілля до СО та СО<sub>2</sub>. Ефективність дії каталізатора знижується при зменшенні концентрації кисню в газовій суміші до 8 %. При цьому зменшуються втрати вуглецю за рахунок окиснення майже в 3 рази в порівнянні з процесом при концентрації кисню 21 % без застосування каталізатора.

### **6.1.2 Ефективність застосування MnO<sub>2</sub>-модифікованої пересипки для зниження концентрації монооксиду вуглецю в процесі термооброблення вуглецевого матеріалу**

Як зазначалось (рис. 4.1, 4.2, 4.3, табл. 4.4), максимальна концентрація монооксиду вуглецю, що вимірювалась безпосередньо в камерах печей випалювання, сягала 3500–3700 мг/дм<sup>3</sup>. Різке підвищення концентрації СО в димових газах відбувається при температурі заготовок 320–390 °С. Досягнута концентрація СО у газовій суміші практично не змінюється до викидів в атмосферу. Враховуючи, що до складу димових газів входить кисень з концентрацією 14 % та пари води з концентрацією 8 %, високий вміст СО можна теоретично обґрунтувати присутністю лімітуючої стадії конверсії монооксиду вуглецю в діоксид вуглецю. У цілому, виходячи з незначного збільшення констант швидкостей реакцій окиснення СО від температури, було зроблено припущення про необхідність використання каталізаторів для прискорення процесів його окиснення. При цьому застосування каталізатора повинно обумовлювати невисокі матеріальні витрати на обробку вуглецевого матеріалу в порівнянні з значними капіталовкладеннями на будівництво каталітичних реакторів по знешкодженню СО.

Успішним вирішенням проблеми є використання пересипки, модифікованої діоксидом марганцю з вмістом MnO<sub>2</sub> 1,5 %. Утворення плівкового каталізатора на поверхні вуглецевого матеріалу відбувається при взаємодії вугілля з перманганатом, що відновлюється до MnO<sub>2</sub>, який залишається на його поверхні у вигляді мікрокристалів [234]. У даному випадку навіть при продуванні через пересипку,

розміщену в термокамері, чистого повітря концентрація CO у газовій суміші була нижчою  $70 \text{ мг/м}^3$  при температурі до  $520^\circ\text{C}$  (рис. 6.1, 6.2). Це значно нижчий показник, ніж при використанні немодифікованої пересипки.

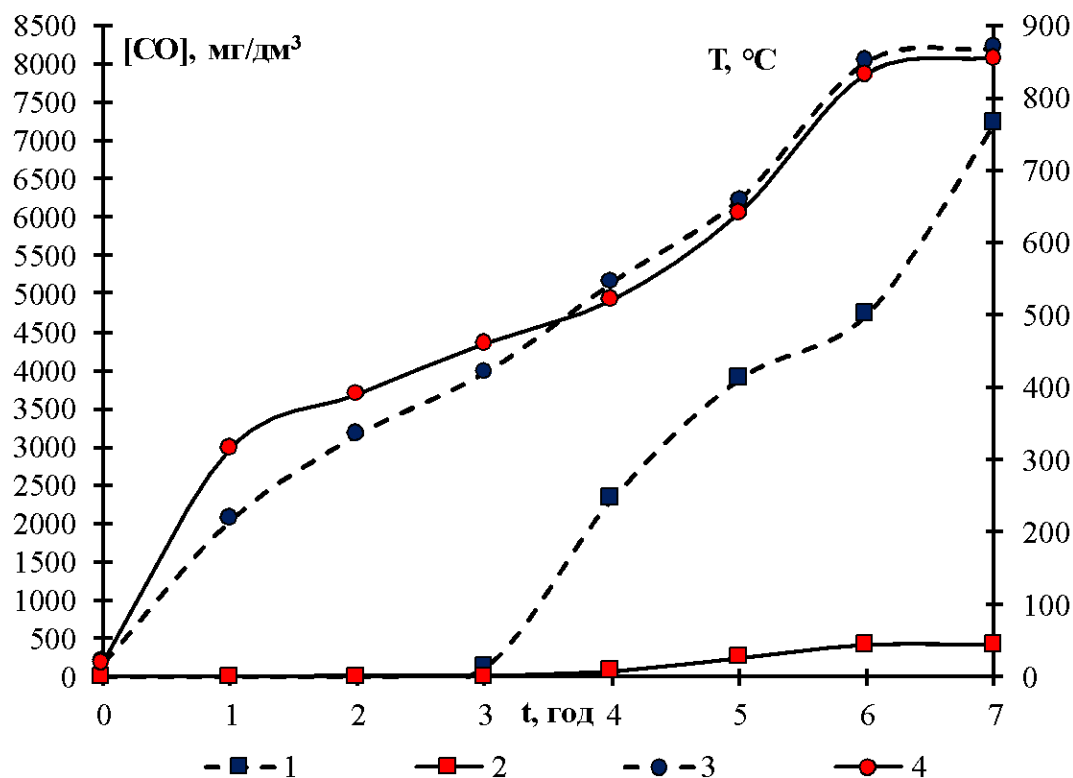


Рисунок 6.1 – Зміна концентрації монооксиду вуглецю (1;2) у газовій суміші після пропускання її через термокамеру, завантажену немодифікованим (1,3) та модифікованим  $\text{MnO}_2$  вуглецевим завантаженням пересипки (2,4), та температури вуглецевого завантаження (3;4) від часу нагрівання при концентрації кисню 20,95 % при витраті газоповітряної суміші  $588 \text{ дм}^3/\text{годину}$

У випадку модифікування 1 %- та 5 %-ми розчинами перманганату калію навіть при продуванні через пересипку, модифіковану 5 %-м розчином перманганату калію, чистого повітря питома кількість утвореного монооксиду вуглецю в газовій суміші складала  $0,125 \text{ мг}/(\text{г}\cdot\text{год})$ , що відповідає  $70 \text{ мг/м}^3$  (рис. 6.3). В порівнянні з пересипкою, модифікованою 1 %-м розчином перманганату калію, та немодифікованою пересипкою, цей показник нижче в 10 ( $1,248 \text{ мг}/(\text{г}\cdot\text{год})$ ) або  $769 \text{ мг/м}^3$ ) та, відповідно, 73,5 ( $9,175 \text{ мг}/(\text{г}\cdot\text{год})$ ) або  $5875 \text{ мг/м}^3$ ) рази.

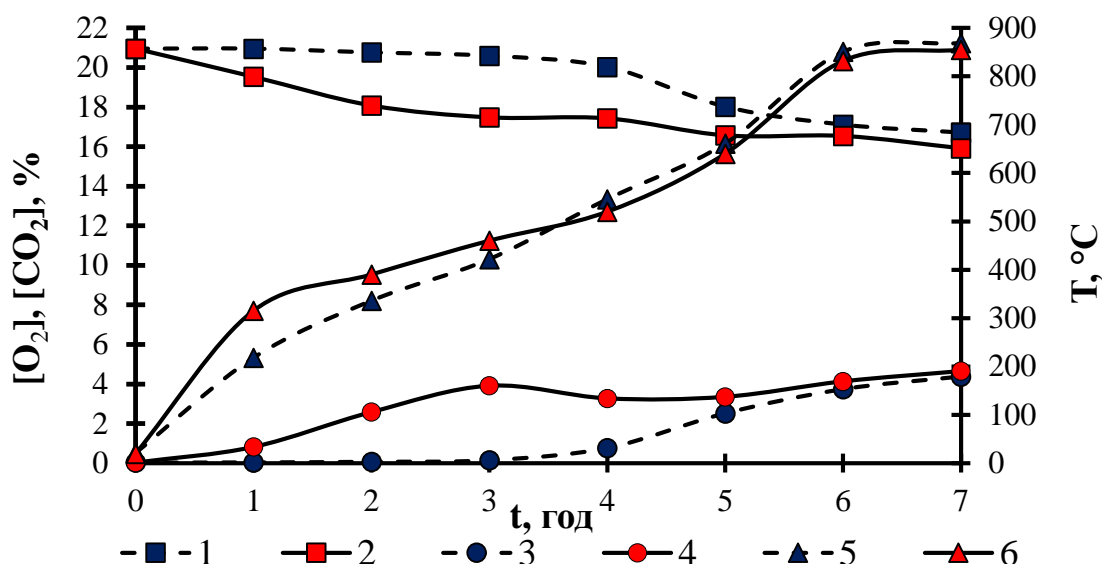


Рисунок 6.2 – Зміна концентрації кисню (1;2), діоксиду вуглецю (3;4) у газовій суміші після пропускання її через термокамеру, завантажену немодифікованим (1,3,5) та модифікованим  $\text{MnO}_2$  вуглецевим завантаженням пересипки (2,4,6) та температури вуглецевого завантаження (5;6) від часу нагрівання при концентрації кисню 20,95 % при витраті газоповітряної суміші  $588 \text{ дм}^3/\text{годину}$

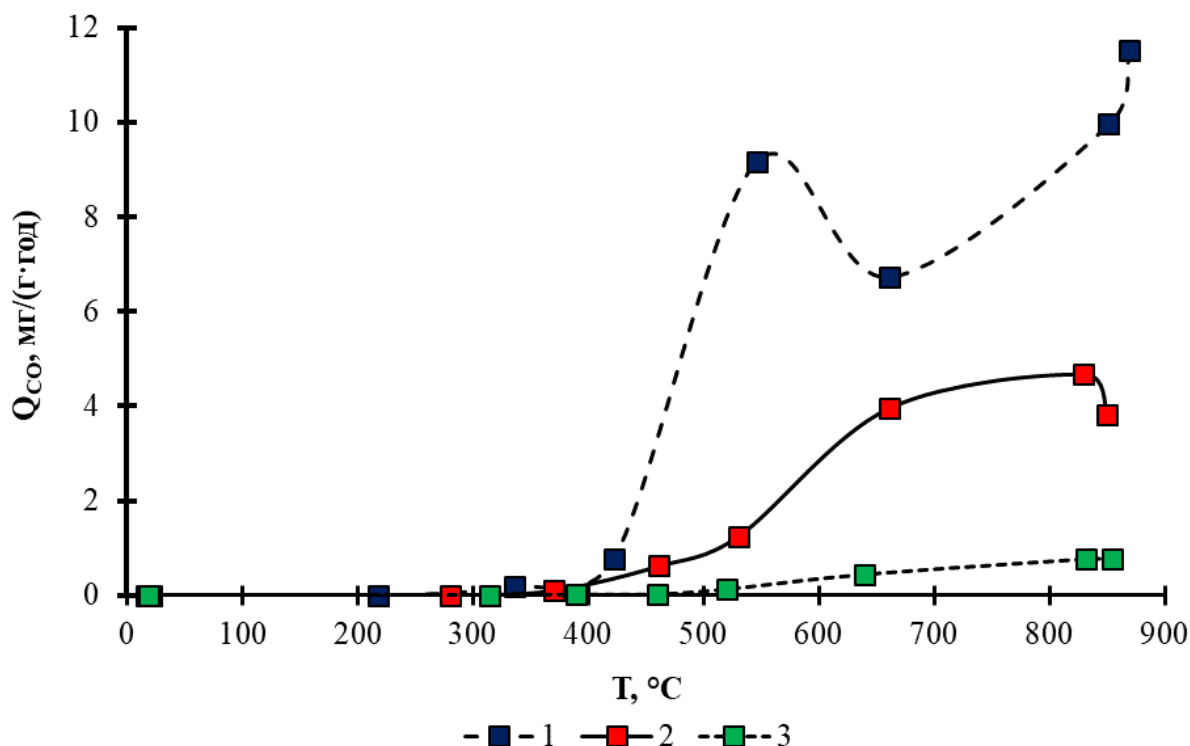


Рисунок 6.3 – Зміна питомої кількості монооксиду вуглецю в залежності від температури при витраті повітря  $588 \text{ дм}^3/\text{год}$  ( $[\text{O}_2] = 20,95 \%$ ), пропущеного через: (1) пересипку; (2) пересипку, модифіковану 1 %-м розчином перманганату калію; (3) пересипку, модифіковану 5 %-м розчином перманганату калію

Якщо врахувати, що в багатокамерних печах Рідгамера димовий газ рухається з попередньої гарячої до послідуєчої більш холодної камери випалювання, та суттєвий ріст утворення СО відбувається при температурі заготовок 320–390 °С, то застосування пересипки, модифікованої 5 %-м розчином перманганату калію, є простим і зручним методом запобігання викидам монооксиду вуглецю в атмосферу в процесах випалювання електродів. Причому отримана концентрація монооксиду вуглецю (70 мг/м<sup>3</sup>) значно нижче нормативу гранично допустимого викиду СО (250 мг/м<sup>3</sup>).

Зважаючи на те, що при концентрації кисню 14 %, яка відповідає промисловим умовам проходження процесу випалювання електродів, кількість утвореного монооксиду вуглецю значно нижче, ніж при використанні чистого повітря (рис. 5.4), застосування даного технічного рішення на підприємстві дозволить перетворити процес випалювання електродів в екологічно чисту складову електродного виробництва.

### **6.1.3 Оцінка впливу застосування оксидно-марганцевого каталізатора, нанесеного на вуглецевий матеріал пересипки, на рівень викидів монооксиду вуглецю при виробництві електродів**

Як було показано в підрозділі 3.2, у результаті проведення оцінки впливу підприємства по виробництву електродної продукції ПрАТ «Український графіт» на рівень забруднень на довкілля з урахуванням розмірів санітарно-захисної зони було встановлено, що максимальна концентрація монооксиду вуглецю в контрольних точках становить 5,2 мг/м<sup>3</sup>, що перевищує величину максимально разової гранично-допустимої концентрації. Також у п'яти точках розрахункового майданчику спостерігається перевищення максимально допустимої концентрації монооксиду вуглецю з врахуванням фону в 1,1-1,2 рази.

Для оцінки дотримання вимог екологічних нормативів, встановлених в Україні, у зоні дії викидів ПрАТ «Український графіт» після впровадження у виробництво розробленого технічного рішення щодо застосування пересипки, модифікованої 5 %-м розчином перманганату калію, виконаний розрахунок рівня приземних



концентрацій монооксиду вуглецю в атмосферному повітрі. При проведенні розрахунків розсіювання монооксиду вуглецю в атмосферному повітрі при використанні концентрації  $70 \text{ мг/м}^3$  як максимальної отримано результати, приведені в табл. 6.1.

Таблиця 6.1 – Залежність концентрацій монооксиду вуглецю після впровадження розроблених заходів для зниження викидів СО від координат точки при заданих напрямках та величинах швидкості вітру

Координата Х, м	Координата У, м	Концентрація в точці, $\text{мг/м}^3$	Концентрація в точці, частка ГДК	Напрямок вітру, град.	Швидкість вітру, м/с	Код джерела	Внесок, %	Код джерела	Внесок, %
12514	15220	2,883192	0,576638	320,00	3,78	326	73,98	347	26,02
12020	15480	2,877041	0,575408	340,00	2,52	326	77,21	347	22,79
12098	16430	2,874588	0,574918	30,00	3,78	326	99,98	347	0,02
12156	16496	2,874911	0,574982	30,00	3,78	326	99,94	347	0,06
12478	16768	2,875518	0,575104	50,00	3,78	326	100,00	347	0,00
13480	16820	2,879185	0,575837	70,00	2,52	347	100,00	326	0,00
12800	16906	2,876196	0,575239	70,00	3,78	326	100,00	347	0,00
14202	17174	2,878713	0,575743	120,00	2,52	347	63,21	326	36,79
14112	17224	2,880358	0,576072	120,00	2,52	347	56,14	326	43,86
14008	17230	2,877798	0,575560	110,00	2,50	347	72,84	326	27,16
13934	17232	2,879029	0,575806	110,00	2,52	347	64,50	326	35,50

Як видно з табл. 6.1, після впровадження розроблених заходів для зниження викидів СО максимальна приземна концентрація в контрольних точках з урахуванням фонових забруднень не перевищує ГДК та складає  $2,883192 \text{ мг/м}^3$  або  $0,576638$  від величини максимально разової ГДК монооксиду вуглецю ( $5 \text{ мг/м}^3$ ).

Згідно приведеного переліку найбільших концентрацій розрахункового майданчику (табл. 6.2, рис. 6.4), після вдосконалення процесу окиснення монооксиду

Таблиця 6.2 – Перелік найбільших приземних концентрацій монооксиду вуглецю при заданих напрямках та величинах швидкості вітру після впровадження технічного рішення на ПрАТ «Український графіт»

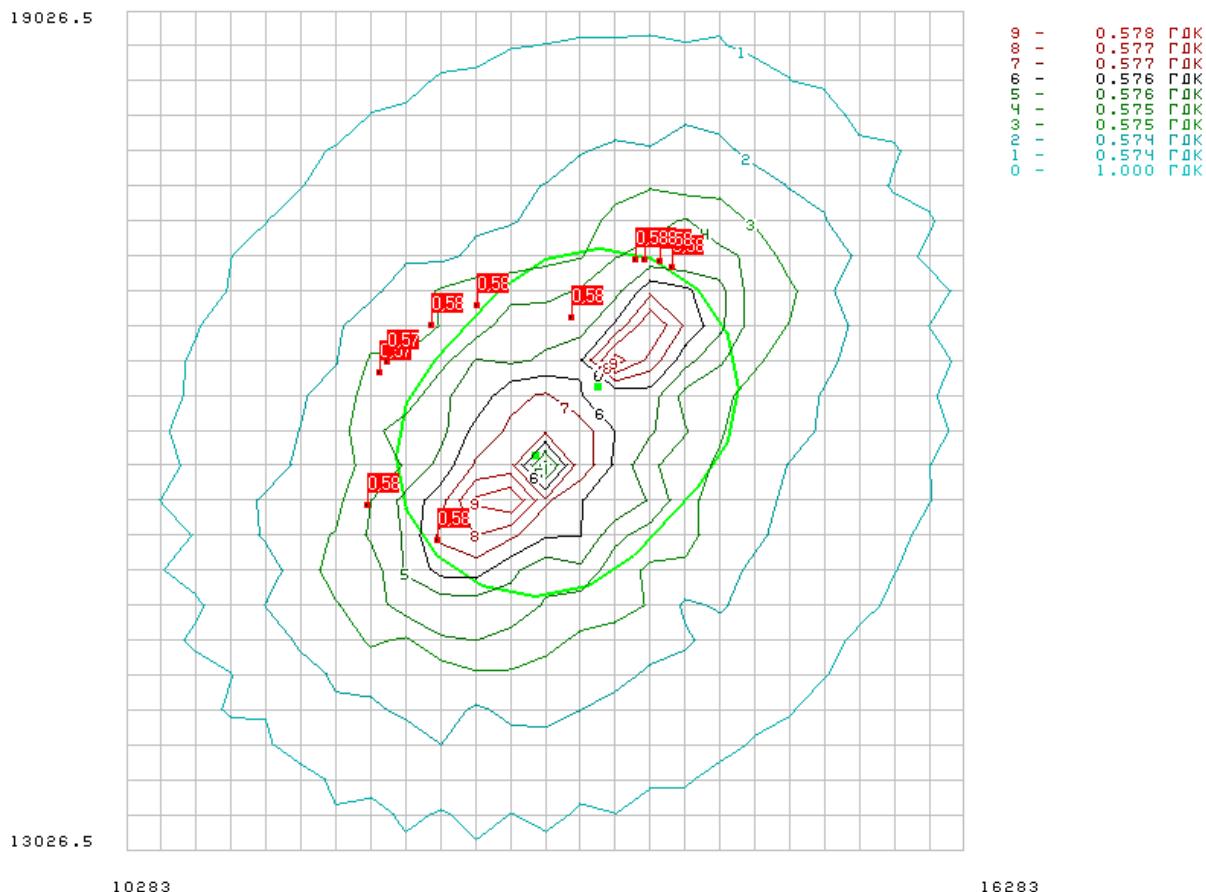
КоординатаХ, м	КоординатаУ, м	Концентрація в точці, мг/м <sup>3</sup>	Концентрація в точці, частка ГДК	Напрямок вітру, град.	Швидкість вітру, м/с	Код джерела	Внесок, %
13783	16526	3,750055	0,750011	120,00	2,27	347	100,00
13533	16526	3,741875	0,748375	60,00	2,27	347	100,00
13783	16026	3,738440	0,747688	250,00	2,27	347	100,00
13533	16026	3,733390	0,746678	290,00	2,27	347	100,00
14033	16276	3,731940	0,746388	190,00	2,27	347	100,00

вуглецю його приземні концентрації не перевищують максимально допустиму концентрацію монооксиду вуглецю. При цьому будуть дотримані вимоги нормативів на викиди згідно Наказу Міністерства охорони навколишнього природного середовища України від 27.06.2006 № 309.

Отже, в результаті проведення досліджень було встановлено, що при використанні пересипки, модифікованої діоксидом марганцю з вмістом  $MnO_2$  1,5 % з 5 %-го розчину перманганату калію (рис. 6.5), значно зростає швидкість процесу окиснення монооксиду вуглецю до діоксиду вуглецю, при цьому концентрація монооксиду вуглецю в газовій суміші була нижчою 70 мг/м<sup>3</sup> при температурі до 520 °С.

Згідно розроблених рекомендацій по зниженню викидів монооксиду вуглецю у виробничому процесі перевагою використання модифікованої  $MnO_2$  пересипки є невисокі матеріальні витрати на обробку вуглецевого матеріалу в порівнянні зі

Речовина 06000 / 337 Оксид вуглецю



Ізолінії концентрацій монооксиду вуглецю: 0 – 1ГДК; 1 – 0,574ГДК; 2 – 0,574ГДК; 3 – 0,575ГДК; 4 – 0,575ГДК; 5 – 0,576ГДК; 6 – 0,576ГДК; 7 – 0,577ГДК; 8 – 0,577ГДК; 9 – 0,578ГДК

Рисунок 6.4 – Карта-схема розсіювання викидів монооксиду вуглецю після впровадження технічного рішення на ПрАТ «Український графіт»

значними капіталовкладеннями на будівництво каталітичних реакторів по знешкодженню СО.

Показано, що після каталітичного знешкодження монооксиду вуглецю максимальна приземна концентрація СО на межі житлової забудови з урахуванням фонових забруднень не перевищує гранично допустиму концентрацію. Це забезпечує успішне вирішення проблеми перевищення нормативу викидів монооксиду вуглецю та дотримання санітарно-гігієнічних норм згідно Наказу Міністерства охорони навколишнього природного середовища України від 27.06.2006 № 309.



Рисунок 6.5 – Зовнішній вигляд вуглецевого матеріалу пересипки, модифікованої діоксидом марганцю з вмістом  $\text{MnO}_2$  1,5 % з 5 %-го розчину перманганату калію

Отже, застосування модифікованої пересипки є простим і зручним методом запобігання викидам монооксиду вуглецю в атмосферу в процесах випалювання електродів.

## **6.2 Розробка науково-технічних рішень окиснення монооксиду вуглецю каталізаторами на основі магнетиту**

Останнім часом значну увагу наукової спільноти було приділено можливості використання для окиснення монооксиду вуглецю шламу, що утворюється в результаті очищення стічних вод феритним методом [2, 22, 228]. Саме використання такого шламу дозволяє вирішувати як проблему його утилізації, так і проблеми забезпечення дешевою сировиною виробництво каталізаторів. Якщо врахувати, що ефективність досліджених каталізаторів цього типу досить висока, то вони стають найбільш перспективними для подальшого впровадження. Також дані каталізатори відрізняються тривалим терміном роботи, низькою чутливістю до дії каталітичних отрут, мають магнітні властивості та з допомогою магнітного поля можуть видалятися з технологічного потоку для регенерації та повторного використання

[223]. Важливим аспектом є також той факт, що ферити відносяться до нетоксичних речовин і можуть легко утилізуватися в якості легуючих добавок у металургії або в процесах приготування масляних фарб типу МА-15 «сурик залізний», що підтверджено відповідністю по більшості показників вимогам стандарту DSTU 1438-94 [14]. В подальшому дослідження проводили, вивчаючи процеси окиснення СО з використанням балонного монооксиду вуглецю на каталізаторі, розміщеному в термокамері (підрозділ 2.7.1).

В ході проведення експерименту було встановлено, що каталізатор на основі магнетиту з співвідношенням  $K = [\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] = 0,5$  забезпечує задовільні результати (рис. 6.6). Порівняно з феритом міді, підвищення ступеня окиснення при використанні магнетиту складає 5–13 % при швидкості пропускання газової суміші 60 дм<sup>3</sup>/годину. При цьому відмічено суттєву залежність ефективності конверсії СО від швидкості протікання газової суміші через шар каталізатора.

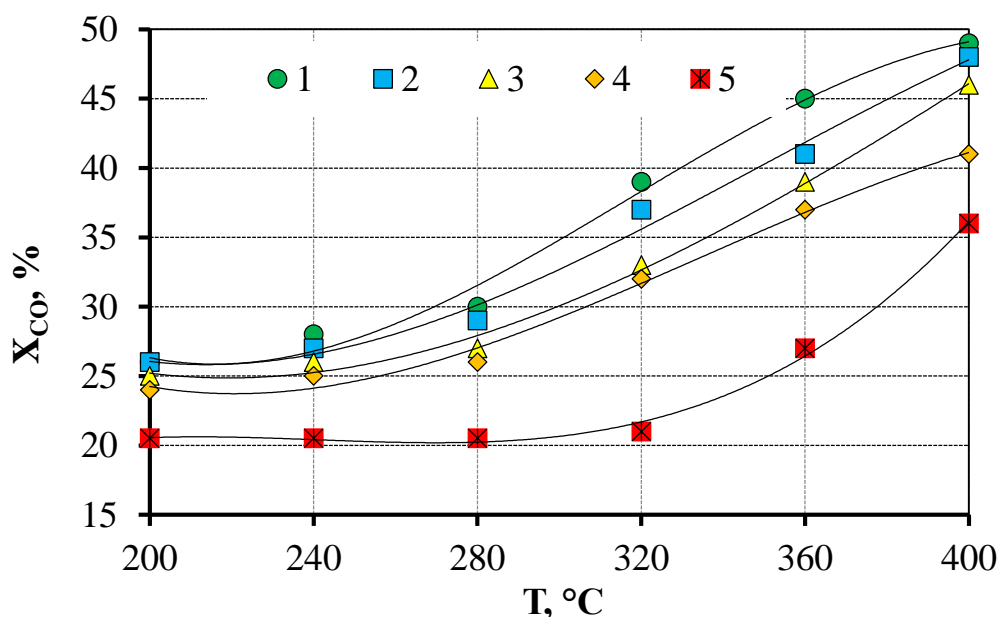


Рисунок 6.6 – Температурні залежності ступеня окиснення монооксиду вуглецю при використанні каталізаторів на основі магнетиту (1, 2, 3, 4) та фериту міді ( $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 1/3,53$ ) (5) при витраті газової суміші, дм<sup>3</sup>/годину:  
1, 5 – 60; 2 – 120; 3 – 240; 4 – 300

Причому, із збільшенням температури ця залежність стає більш відчутною і при 400 °С складає 8 %. Максимальний ступінь окиснення монооксиду вуглецю при використанні магнетиту досягається при 400 °С і становить 49 % [13].

Проте використання магнетиту в якості каталізатора викликатиме труднощі з технологічної точки зору за рахунок значних енергетичних витрат для створення необхідного надлишкового тиску газового потоку для проходження через високодисперсний матеріал. Як показали дослідження (рис. 6.7), вміст частинок

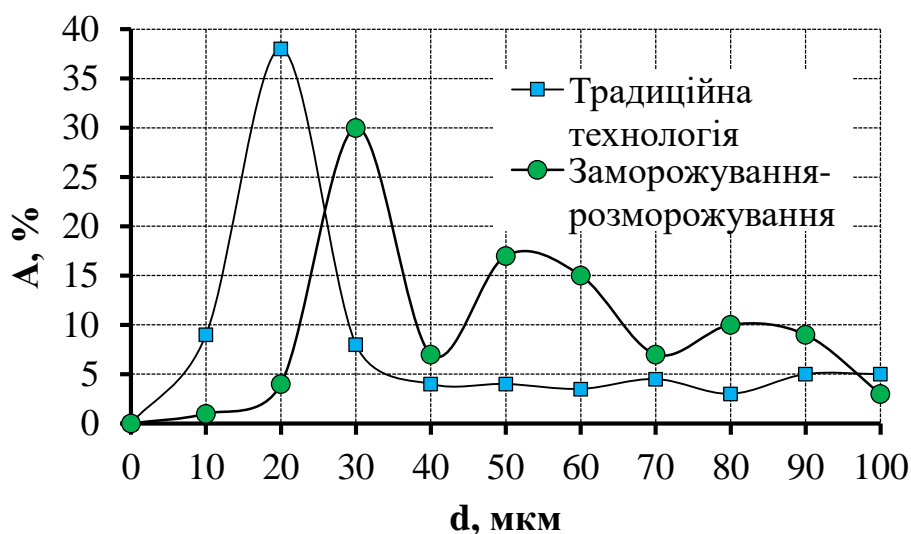


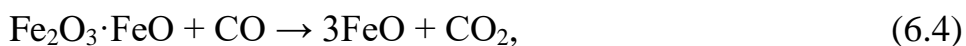
Рисунок 6.7 – Гранулометричний склад магнетиту, отриманого традиційним методом хімічної конденсації та з наступним заморожуванням-розморожуванням

магнетиту, отриманого традиційним хімічним осадженням, розміром 20; 30 та 40 мкм складає відповідно 38; 8 та 4 % відповідно. Нарощування розмірів часток магнетиту при повторній обробці по описаній у підрозділі 2.5 методиці не супроводжувалось значним ефектом. Після трьох циклів такої обробки вміст частинок розміром 20 мкм зменшився на 7 %, а вміст часток розміром 40 мкм збільшився на 5 %. При подальшій обробці не спостерігалось збільшення дисперсності часток. Щодо досліджень проходження газового потоку з використанням магнетиту, отриманого шляхом нарощування, то при однакових умовах експерименту збільшення швидкості складає менше 1 %. За таких умов, зважаючи на складність процесу нарощування, додаткову витрату реагентів та значні екологічні проблеми із додатковими стічними водами,

використання способу нарощування в процесах отримання каталізатора для конверсії монооксиду вуглецю виявляється недоцільним [14].

При застосуванні методу заморожування та розморожування суспензії магнетиту (рис. 6.7) було визначено, що вміст частинок магнетиту розміром 20; 30 та 40 мкм складає відповідно 4; 30 та 7 %, а також було відзначено значне підвищення вмісту частинок більшої дисперсності. Тобто, проведені експерименти показали, що за даних умов можна отримати суміш частинок магнетиту, в котрій їх вміст з розміром 20 мкм зменшується на 34 %, а вміст частинок розміром 30 мкм збільшується на 22 %. Відмічено також збільшення на 2–10 % вмісту частинок з розміром більше 30 мкм. Разом з тим, зазначена зміна гранулометричного складу магнетиту дозволила підвищити швидкість руху газового потоку на 5–7 % при інших однакових умовах експерименту. Однак, навіть в цьому випадку зміни швидкості проходження газового потоку через високодисперсний матеріал магнетиту незначні та не можуть кардинально вплинути на технологічний процес. Очевидно, що для реальних установок більш прийнятним буде нанесення магнетиту на гранули носія з відповідними фізичними властивостями.

Традиційна технологія отримання частинок магнетиту передбачає використання суміші реагентів із співвідношенням концентрацій іонів  $K=[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]=0,5$  [2, 22]. За таких умов частинки магнетиту мають найбільш досконалу структуру та можуть тривалий час зберігатися без втрати своїх властивостей. В той же час, магнітні властивості осажденої із такої суміші суспензії зберігаються в діапазоні зміни параметру  $K=0,1–3,0$  [2]. Очевидно, що наявність на поверхні часток магнетиту різної кількості іонів заліза, здатних окиснюватися та відновлюватися, суттєво впливатиме на каталітичні властивості суміші. Якщо виходити із можливої реакції окиснення монооксиду вуглецю з використанням частинок магнетиту:



то можна передбачити, що збільшення кількості оксиду заліза (III) у поверхневому шарі частинок сприятиме підвищенню інтенсивності процесу конверсії CO. Проведені дослідження за описаних вище умов при використанні частинок магнетиту, отриманих за різного співвідношення параметру  $K$ , показали, що таке припущення має під собою експериментальне підтвердження (рис. 6.8).

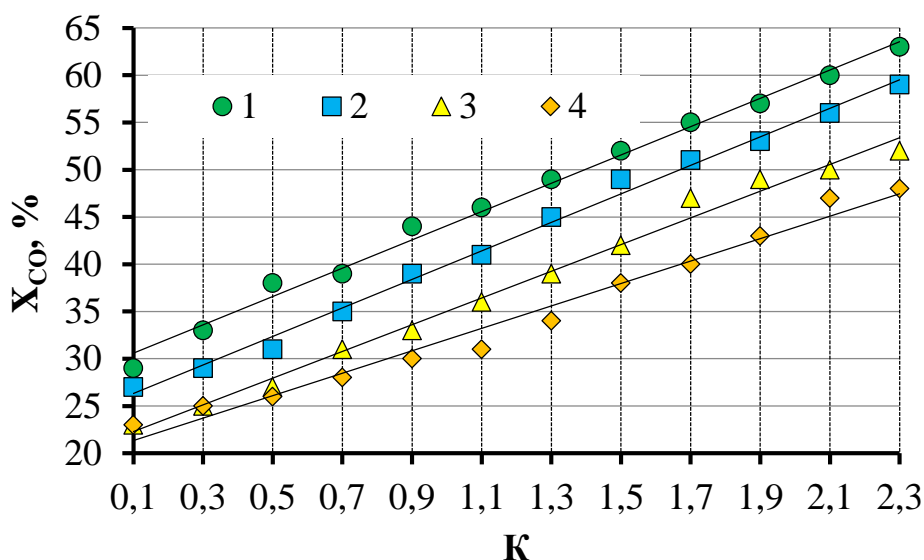


Рисунок 6.8 – Залежності ступеня окиснення монооксиду вуглецю при температурі 400 °С та використанні каталізаторів на основі магнетиту за різних значень параметру  $K$  при витраті газової суміші,  $\text{дм}^3/\text{годину}$ :

1 – 60; 2 – 120; 3 – 240; 4 – 300

Експерименти, проведені при температурі 400 °С, показали, що регулюючи параметр  $K$ , можна суттєво підвищити ступінь окиснення CO. При цьому лише варто звернути увагу на той факт, що із збільшенням  $K$  практично пропорційно зменшуються і магнітні властивості часток магнетиту та збільшується їх дисперсність. Тому при практичному використанні необхідно підбирати параметр  $K$  у залежності від необхідного значення відносної магнітної проникності частинок та бажаної швидкості газового потоку.

Проведені дослідження підтверджують можливість використання магнетиту в процесах знешкодження монооксиду вуглецю в газових викидах промислових підприємств. Підбираючи умови синтезу частинок магнетиту, можна отримувати суміш із заданими каталітичними, магнітними та фізичними властивостями.



Можливість отримання описаних сумішей частинок магнетиту із відходів виробництва та в якості супутнього продукту при очищенні окремих видів стічних вод робить цю технологію досить привабливою як з екологічної, так і з економічної точок зору. А також слугує суттєвим фактором для впровадження технології на виробництві вуглеграфітової продукції при розміщенні магнетиту як каталізатора окиснення СО у контейнерах прямокутного перерізу у вогневих каналах печей для випалювання електродів у камерах, що підігріваються димовими газами [11].

Таким чином, можна підсумувати, що використання осаду магнетиту в якості дешевого, доступного та ефективного каталізатора для окислення монооксиду вуглецю димових газів промислових підприємств сприяє впровадженню безвідходної технології переробки травильних розчинів гальванічних виробництв феритним методом. Комплексне використання магнетиту в природоохоронних заходах підтверджується можливістю його подальшої утилізації при виробництві будівельних матеріалів або в металургії, а також безпечністю в разі захоронення або зберігання на звалищах завдяки його стійкості та інертності. Економічна доцільність впровадження розробленого науково-технічного рішення обґрунтована можливістю широкого впровадження у промислове виробництво.

### **6.3 Розробка науково-технічних рішень окиснення монооксиду вуглецю шляхом застосування модифікованих оксидами $\text{Mn}^{4+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ -каталізаторів на основі природного цеоліту-кліноптилоліту Сокирницького родовища**

Для уникнення небажаних процесів окиснення вуглецевого матеріалу пересипки (підрозділ 6.1.1) та підвищення дисперсності частинок (підрозділ 6.2) було визначено, що більш прийнятним буде нанесення оксидно-металевих каталізаторів на гранули інертного носія. Всебічне обґрунтування використання цеоліту-кліноптилоліту Сокирницького родовища в якості цілком прийнятного, доступного і дешевого складового компонента каталізаторів для окиснення монооксиду вуглецю було наведено в підрозділі 1.5.

### 6.3.1 Ефективність каталітичного окиснення монооксиду вуглецю при застосуванні оксидно-металевих каталізаторів на основі цеоліту

Дослідження процесу окиснення CO у газовій суміші в порожньому реакторі показало, що в усьому інтервалі температур (200–400 °C) ступінь перетворення монооксиду вуглецю за відсутності каталізатора дорівнювала 0.

Втрата маси каталізаторів під час термообробки складала 8–10 %, що не протирічить даним про вміст води в цеоліті Сокирницького родовища [258, 358, 359].

З наведених на рис. 6.9 температурних залежностей конверсії монооксиду вуглецю на досліджених каталізаторах видно, що 100 %-ве окиснення монооксиду вуглецю досягається за температури 390 °C у разі використання оксидно-мідно-марганцевого каталізатора Gr70 (30 % CuO + 70 % MnO<sub>2</sub>). У разі використання оксидно-марганцевого каталізатора ступінь окиснення CO складає 92,8%. Конверсія

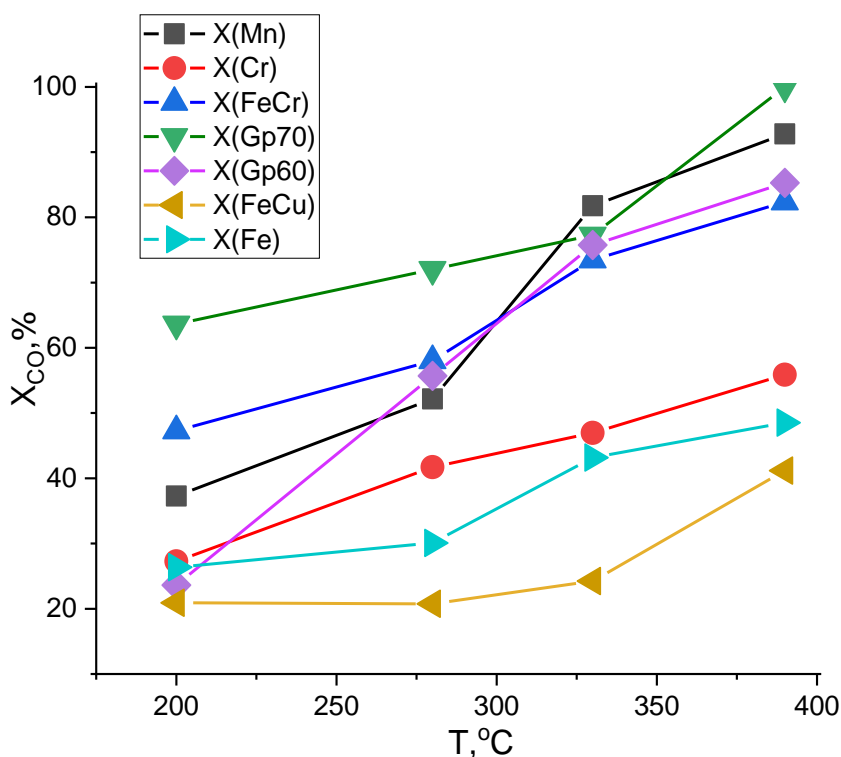


Рисунок 6.9 – Температурні залежності ступеня окиснення монооксиду вуглецю на каталізаторах на основі цеоліту: Mn – оксидно-марганцевому, Cr – оксидно-хромовому, FeCr – хром-феритному, Gr70 – оксидно-мідно-марганцевому (30 % CuO + 70 % MnO<sub>2</sub>), Gr60 – оксидно-мідно-марганцевому (40 % CuO + 60 % MnO<sub>2</sub>), FeCu – мідь-феритному, Fe – феритному

монооксиду вуглецю на оксидно-мідно-марганцевому каталізаторі Gr60 (40 % CuO + 60 % MnO<sub>2</sub>) та хром-феритному каталізаторі дорівнює відповідно 85,3 % та 82,4 %. Використання мідь-феритного, феритного та оксидно-хромового каталізатора забезпечує відповідно 41,2 %, 48,5 % та 55,9 % окиснення CO за температури 390 °C.

Аналізуючи отримані дані з точки зору вибору каталізатора за умови високої ефективності окиснення монооксиду вуглецю відхідних газів печей випалювання та враховуючи необхідність забезпечення безвідходної екологічно чистої технології електродного виробництва, більшість переваг для застосування має оксидно-марганцевий каталізатор на основі цеоліту. Його поліфункціональність з точки зору екологічного каталізу забезпечується не тільки можливістю отримання каталізатора без попередньої обробки цеоліту, використовуючи також відпрацьовані сорбенти очищення марганцевмісних природних вод [288], які притаманні Україні, але і безпечністю в разі захоронення або зберігання на звалищах, оскільки компоненти каталізатора не є токсичними та мають природне походження. Альтернативним шляхом може стати утилізація відпрацьованого каталізатора без регенерації в технологіях отримання інших продуктів із застосуванням у новітніх природоохоронних заходах.

### **6.3.2 Структурні відмінності модифікованого та немодифікованого діоксидом марганцю цеоліту**

Після вибору оксидно-марганцевого каталізатора на основі цеоліту для окиснення монооксиду вуглецю був проведений мікрорентгеноспектральний аналіз зламу та поверхні зразків немодифікованого та модифікованого MnO<sub>2</sub> цеоліту без термообробки та після термообробки за температури 450 °C протягом 2 годин (рис. 6.10–6.15). Аналізуючи отримані дані, можна відмітити відсутність марганцю в структурі та на поверхні цеоліту (рис. 6.10, 6.11) та його присутність в зразках після модифікації (рис. 6.12–6.15). Підвищений вміст марганцю на поверхні модифікованого MnO<sub>2</sub> цеоліту без термообробки (рис. 6.13) та після термообробки (рис. 6.15) говорить про отримання оксидно-марганцевого шару на поверхні цеоліту з дещо нижчим вмістом у каналах каталізатора (рис. 6.12, 6.14).

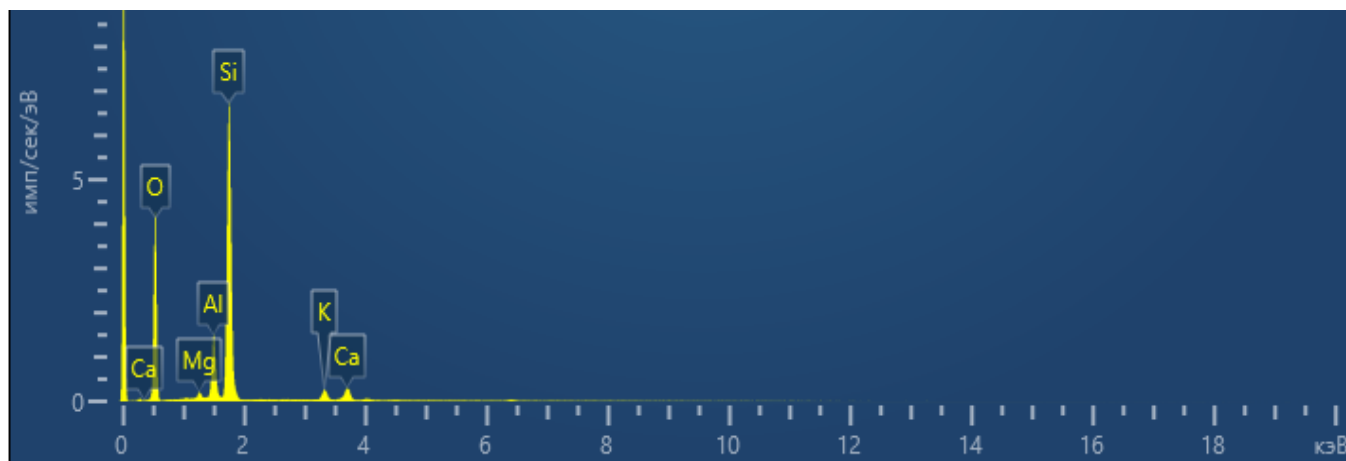


Рисунок 6.10 – Результати мікрорентгеноспектрального аналізу зламу цеоліту

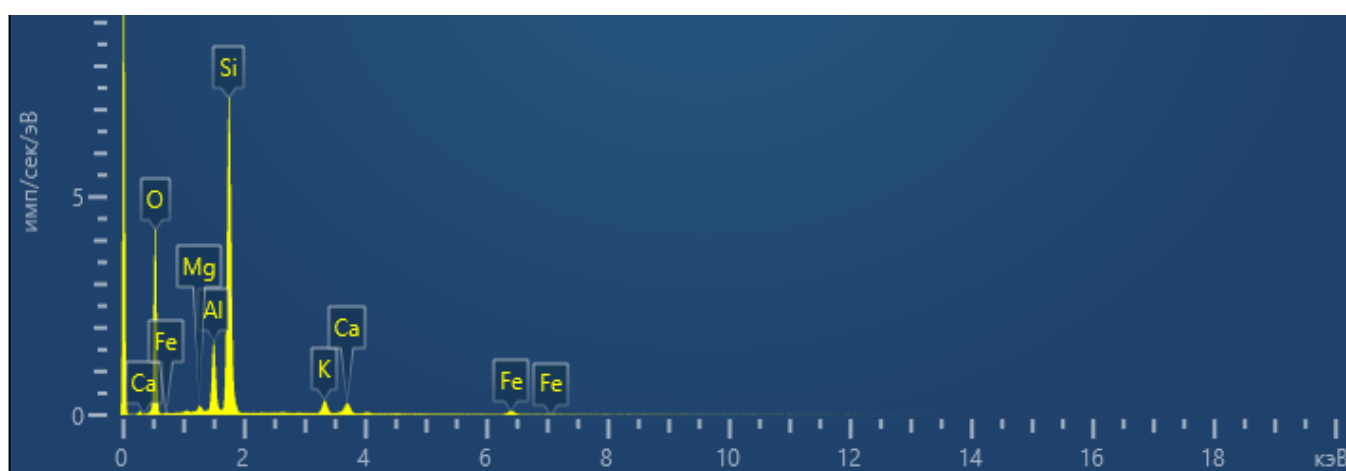


Рисунок 6.11 – Результати мікрорентгеноспектрального аналізу поверхні цеоліту

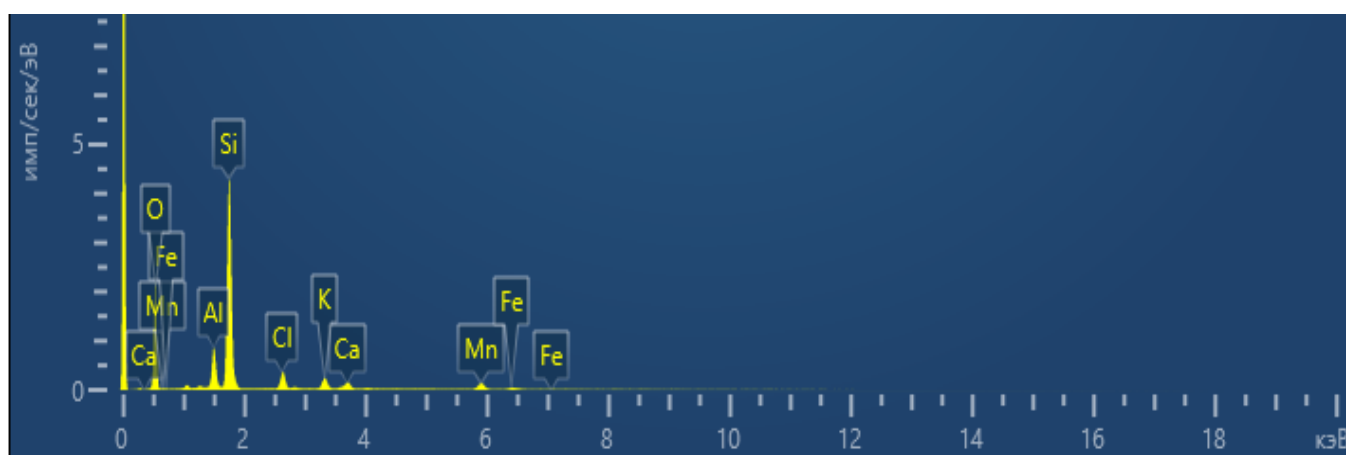


Рисунок 6.12 – Результати мікрорентгеноспектрального аналізу зламу модифікованого MnO<sub>2</sub> цеоліту без термообробки

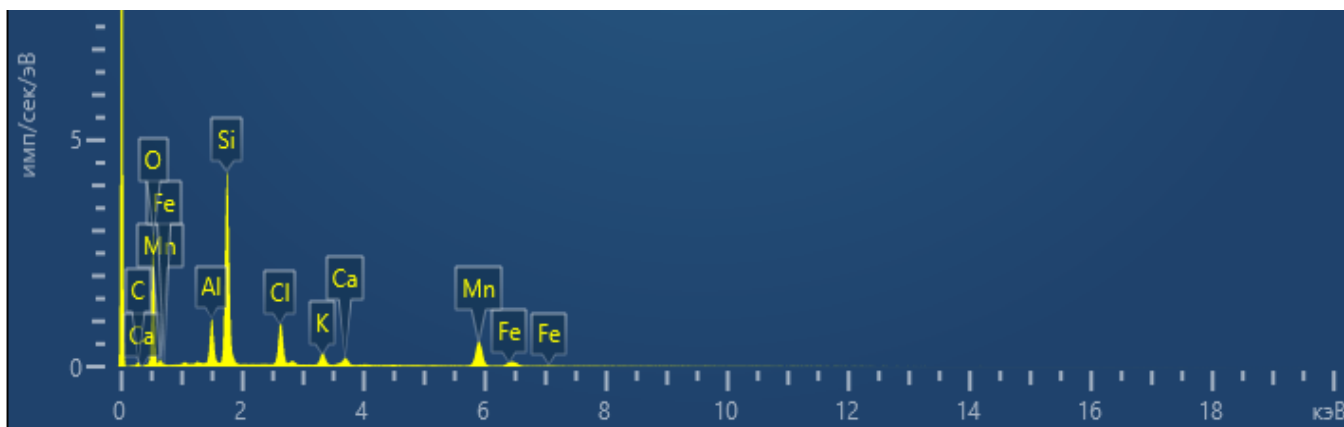


Рисунок 6.13 – Результати мікрорентгеноспектрального аналізу поверхні модифікованого MnO<sub>2</sub> цеоліту без термообробки

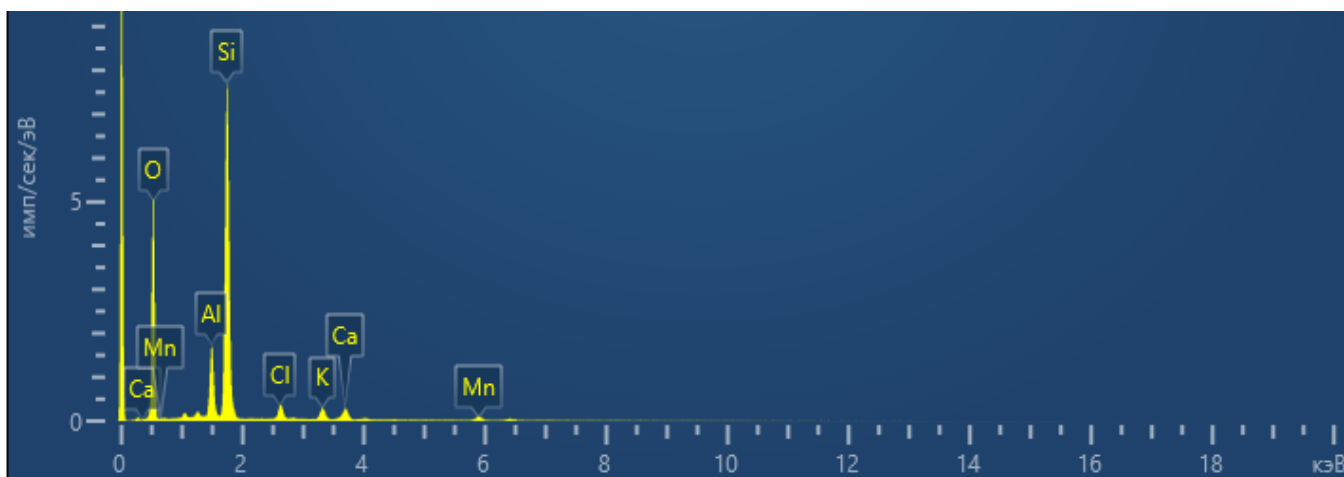


Рисунок 6.14 – Результати мікрорентгеноспектрального аналізу зламу модифікованого MnO<sub>2</sub> цеоліту після термообробки

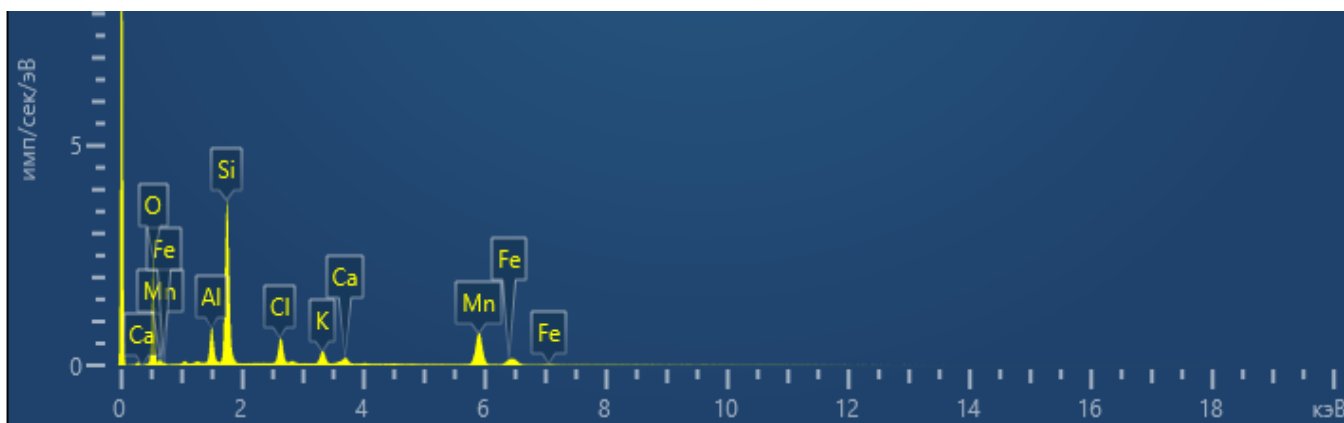


Рисунок 6.15 – Результати мікрорентгеноспектрального аналізу поверхні модифікованого MnO<sub>2</sub> цеоліту після термообробки

### 6.3.3 Вміст основних елементів модифікованого $\text{MnO}_2$ цеоліту

Для визначення вмісту основних елементів модифікованого  $\text{MnO}_2$  цеоліту був проведений мікрорентгеноспектральний аналіз шліфа зразка без термообробки з дотриманням умови наявності і використання відповідних еталонів порівняння в оправці з досліджуваним зразком. На рис. 6.16 проілюстровано рентгенівський спектр модифікованого цеоліту, за даними якого було розраховано кількісний вміст основних елементів (табл. 6.3).

Очевидна присутність двох піків марганцю на спектрі (рис. 6.16) і його відсутність у складі вихідної цеолітової породи говорить про наявність марганцю у

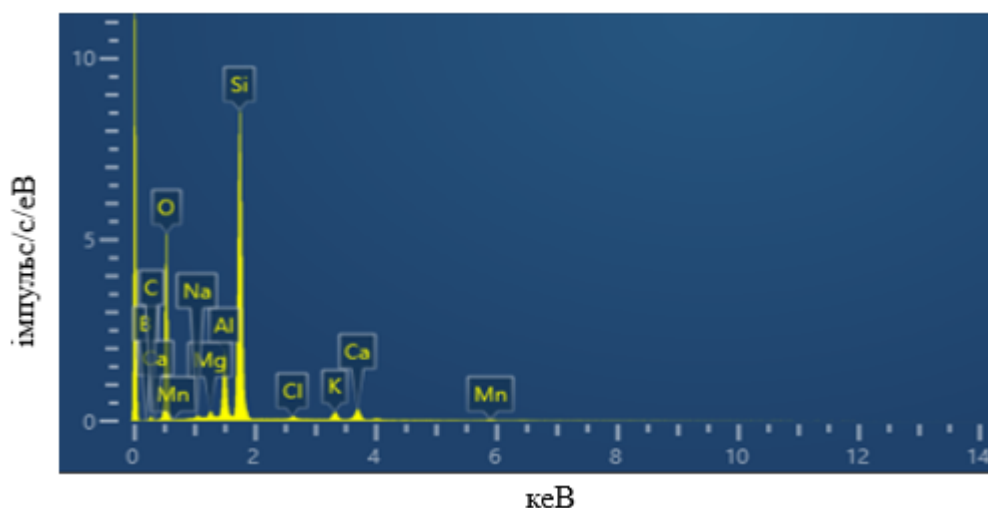


Рисунок 6.16 – Рентгенівський спектр шліфа модифікованого цеоліту  
Сокирницького родовища

Таблиця 6.3 – Вміст доміантних елементів в модифікованому цеоліті  
Сокирницького родовища

Елемент	Si	Al	O	Ca	Mg	K	Na	Mn	Cl	інші
Масові %	27,72	5,84	56,26	1,88	0,64	1,21	0,37	0,31	0,33	5,44
Атомні %	18,59	4,08	66,24	0,88	0,49	0,58	0,30	0,11	0,18	8,54

пористому просторі цеоліту та свідчить про об'ємне проходження процесу модифікації цеоліту  $\text{MnO}_2$ . Підтвердженням даному факту є також виявлення залишків хлору, який у складі  $\text{MnCl}_2$  використовувався для отримання

модифікованого  $\text{MnO}_2$  цеоліту та не був повністю вилучений з цеолітного матеріалу в процесі відмивання. Необхідно відмітити, що в дослідженому зразку цеоліту масове співвідношення  $\text{Si}/\text{Al}$  складає 4,75, що добре співвідноситься з даними [258, 282] та відповідає співвідношенню  $\text{Si}/\text{Al}$  для кліноптилоліту.

#### 6.3.4 Структурні параметри та візуалізація топографії поверхні зразків термообробленого та термонеобробленого модифікованого $\text{MnO}_2$ цеоліту і вихідного природного цеоліту

За результатами розрахунку за методом BET (підрозділ 2.7.2) встановлено, що після модифікації цеоліту  $\text{MnO}_2$  відбувається незначне зменшення питомої поверхні цеоліту з 218,752 до 210,345  $\text{м}^2/\text{г}$  та загального об'єму пор з 0,227 до 0,198  $\text{см}^3/\text{г}$  (табл. 6.4). Це пояснюється збільшенням питомої ваги наважок  $\text{MnO}_2$ -вмісного

Таблиця 6.4 – Структурні параметри зразків модифікованого  $\text{MnO}_2$  та немодифікованого (після термообробки та без термообробки) цеоліту, отримані з використанням сорбтометру Nova Quntachrome 4200e (США)

№	Зразок	S, $\text{м}^2/\text{г}$ (метод BET)	$V_\Sigma$ , $\text{см}^3/\text{г}$	Розподіл пор за розміром, нм	
				ВН метод $dV(\log r)$	DFT метод $dV(r)$
				$r_1$	$r_1$
1.	Цеоліт без термообробки	218,752	0,227	1,530	1,585
2.	Модифікований $\text{MnO}_2$ цеоліт без термообробки	210,345	0,198	1,538	1,585
3.	Модифікований $\text{MnO}_2$ цеоліт після термообробки (450 °C протягом 2 годин)	71,823	0,077	1,524	1,585

цеоліту за рахунок обміну більш легких нативних катіонів  $\text{Na}^+$  та  $\text{Ca}^{2+}$  на вдвічі важчі за еквівалентною масою іонів  $\text{K}^+$ , а також додатковою появою інтегрального компоненту  $\text{MnO}_2$  з більшою в 2,5 рази щільністю, ніж у кліноптилоліту. Після термообробки також відбувається зменшення питомої поверхні модифікованого  $\text{MnO}_2$  цеоліту майже в 3 рази – до 71,823  $\text{м}^2/\text{г}$  та загального об'єму пор приблизно в

2,6 рази – до  $0,077 \text{ см}^3/\text{г}$ . Враховуючи те, що після нагріву до  $450^\circ\text{C}$  і охолодження до нормальних умов кристалічна структура кліноптилоліту, як буде показано далі, не набуває незворотніх змін, то значне зменшення експериментально визначеної поверхні термообробленого зразка та загального об'єму пор можна пояснити наступним чином. Відомо, що з водних розчинів діоксид марганцю виділяється у вигляді рихлої, гідратованої, дрібнокристалічної, частково аморфоподібної маси, яка будучи м'яко переведена в повітряносухий стан не є значною перешкодою обхідного руху молекул азоту при низькотемпературній сорбції, що і спостерігається для термонеобробленого модифікованого зразка. Під впливом підвищених температур аморфоподібні і кристалічні форми  $\text{MnO}_2$  втрачають поверхневі молекули води і за рахунок вивільнених зв'язків відбувається більш щільна агрегація (спікання, старіння) мікрочасток як між собою, так і з зовнішньою поверхнею кліноптилоліту, що призводить до закорковування гирл цеолітних каналів, які більшою мірою стають недоступними для молекул азоту [262].

Використовуючи метод ВІН (підрозділ 2.7.2) було визначено, що для зразків модифікованого  $\text{MnO}_2$  цеоліту без термообробки, модифікованого прогрітого цеоліту та вихідної цеолітової породи середній радіус пор складає відповідно 1,538, 1,524 та 1,530 нм. У порівнянні з кристалографічними розмірами перетинів каналів кліноптилоліту [266], визначені апертури пор мають дещо завищені значення. Але при цьому необхідно звернути увагу на те, що і в інших дослідженнях природних цеолітів [360–362] із застосуванням таких самих методів спостерігається подібна картина. Це говорить про те, що стандартні загальновживані моделі адсорбції і методи розрахунку не в повній мірі враховують особливості геометрії двовимірної системи цеолітних каналів кліноптилоліту і специфіки взаємодії з нею молекул азоту та потребують деякої корекції.

Як видно з рис. 6.17, ізотерми сорбції, отримані для зразків модифікованого  $\text{MnO}_2$  цеоліту без термообробки, модифікованого  $\text{MnO}_2$  цеоліту після термообробки ( $450^\circ\text{C}$  протягом 2 годин) та цеоліту без термообробки не відносяться ні до якого типу, хоча такі ізотерми можна віднести до V типу, що характерні для типових мікропористих матеріалів. Відмінністю є те, що при тиску, близькому до тиску



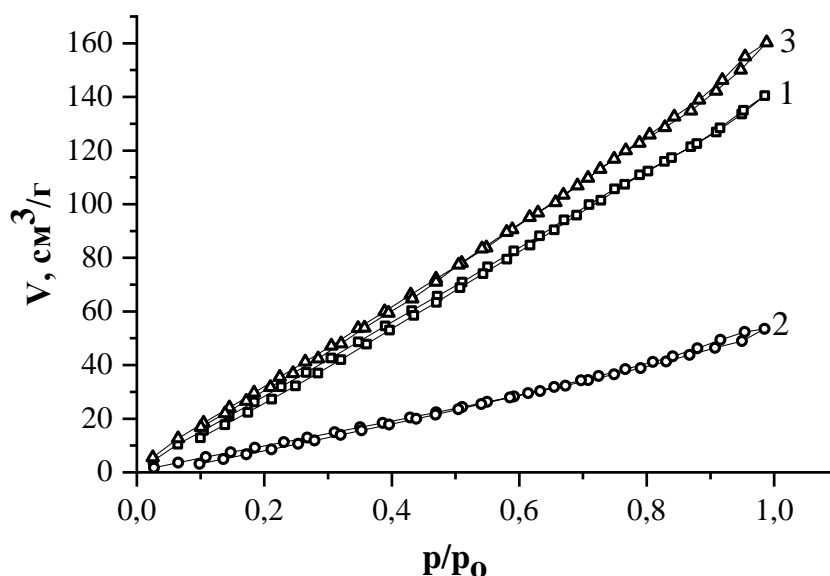


Рисунок 6.17 – Ізотерми адсорбції та десорбції азоту на зразках модифікованого  $\text{MnO}_2$  цеоліту без термообробки (1), модифікованого  $\text{MnO}_2$  цеоліту після термообробки ( $450^\circ\text{C}$  протягом 2 годин) (2) та цеоліту без термообробки (3)

насичених парів, не спостерігається перегин ізотерми, що приписується адсорбції в крупних мезопорах та макропорах [363]. Слід також відмітити, що отримані ізотерми адсорбції та десорбції азоту для кожного окремого зразка практично співпадають між собою, підтверджуючи висновки авторів [269–271].

Морфологія та структура поверхні СЕМ-зображення зразків немодифікованого (рис. 6.18) і модифікованого  $\text{MnO}_2$  цеоліту без термообробки (рис. 6.19) виявляють

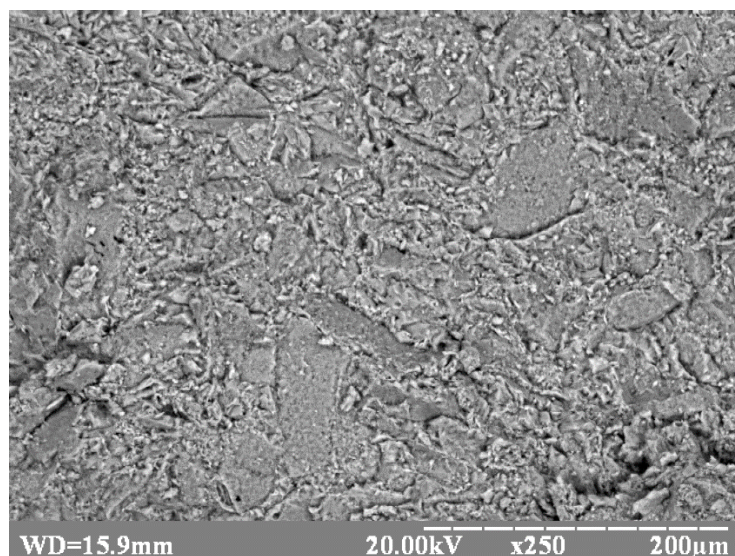


Рисунок 6.18 – СЕМ-зображення зразку немодифікованого цеоліту

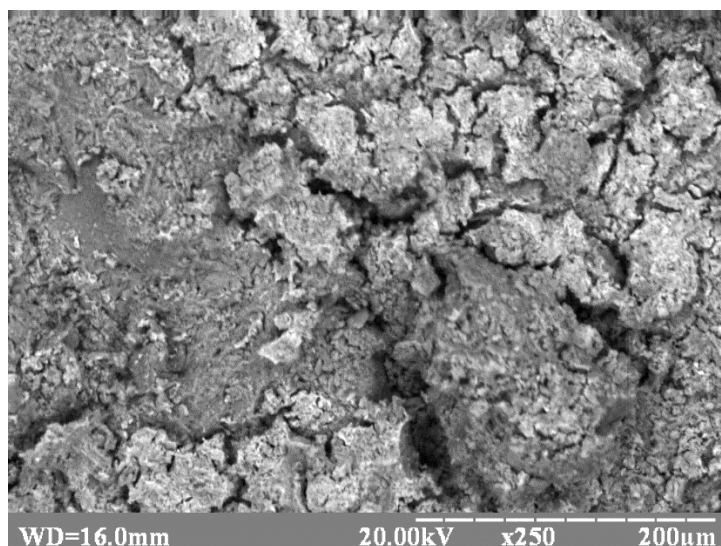


Рисунок 6.19 – СЕМ-зображення зразку модифікованого  $\text{MnO}_2$  цеоліту без термообробки

очевидне збільшення поверхневих дефектів у результаті утворення аморфної маси гідратованого  $\text{MnO}_2$ . У результаті аналізу мікрофотографії модифікованого  $\text{MnO}_2$  цеоліту після термообробки ( $450^\circ\text{C}$  протягом 2 годин) (рис. 6.20) зафіксовані багато-

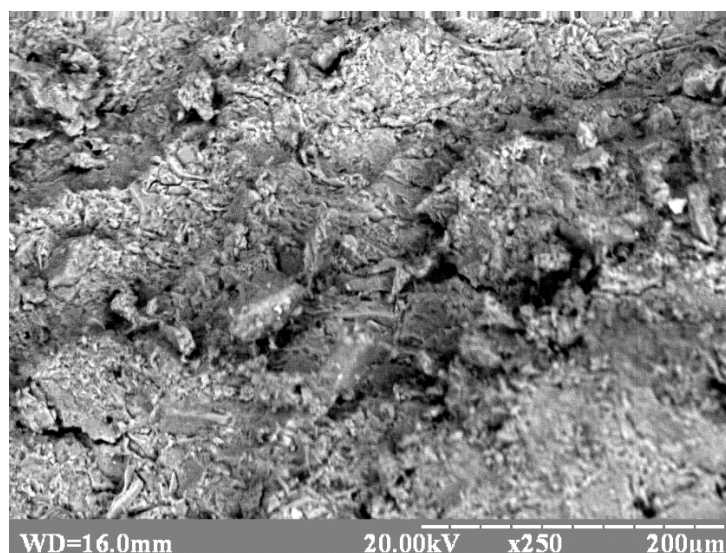


Рисунок 6.20 – СЕМ-зображення зразку модифікованого  $\text{MnO}_2$  цеоліту після термообробки

численні спікання та поля кристалізації з неоднорідними локальними оксидно-марганцевими центрами різної морфології, що візуально відповідає

кристалографічним формам, як буде підтверджено нижче, шаруватого типу рамсделліту  $\gamma\text{-MnO}_2$  [364, 365].

### **6.3.5 Загальний фазовий склад зразків термообробленого та термонеобробленого модифікованого $\text{MnO}_2$ цеоліту і вихідного природного цеоліту**

У результаті визначення кількісного вмісту ідентифікованих мінералів шляхом порівняння і екстраполяції інтенсивностей з декількох дифрактограм, наведених на рис. 6.21–6.23 та одержаних для зразків з додаванням відомих фіксованих кількостей чистих мономінералів (кварцу) методом добавок, було встановлено, що вміст кліноптилоліту в туфі складає  $94 \pm 1 \%$ , кількість кварцу становить  $5 \pm 1 \%$ , загальний вміст інших домішок складає  $\leq 1\%$ . Таким чином, зразок Сокирницького кліноптилоліту має досить високий показник чистоти і за фазовим складом наближається до мономінералу. Використовуючи результати рентгеноспектрального аналізу (табл. 6.3) і враховуючи приблизно 5 % поправку на вміст кварцу, визначеного мінеральною ідентифікацією методом рентгено-фазового аналізу, мольне співвідношення Si/Al для цеоліту, використаного в цій роботі, складає  $\sim 4,4$ , що класифікує його як низькокремнієвий кліноптилоліт.

Також необхідно вказати на те, що через невеликий вміст діоксиду марганцю в модифікованих зразках (близько 1 %), а також накладанні більшості дифракційних відбитків оксидно-марганцевих фаз на рефлекси кліноптилоліту, методом якісного рентгенофазового аналізу без додаткового збагачення не вдається чітко визначити фазовий стан модифікуючої речовини. Лише на дифрактограмі для термообробленого модифікованого зразка можна відзначити появу невеликого піку ( $4,04 \text{ \AA}$ ), характерного для рамсделліта  $\gamma\text{-MnO}_2$  (рис. 6.23). Разом з тим, для модифікованих зразків спостерігається збільшення амплітуди фону дифрактограми з 40 імп/с (природний кліноптилоліт) до 75 імп/с, що опосередковано говорить про осадження Mn-вмістних сполук на поверхні кліноптилоліту. До вище сказаного треба додати і те, що застосований режим термообробки ( $450^\circ\text{C}$ , дві години) модифікованого зразка не викликає суттєвих змін у структурі кліноптилоліту, на що однозначно вказує

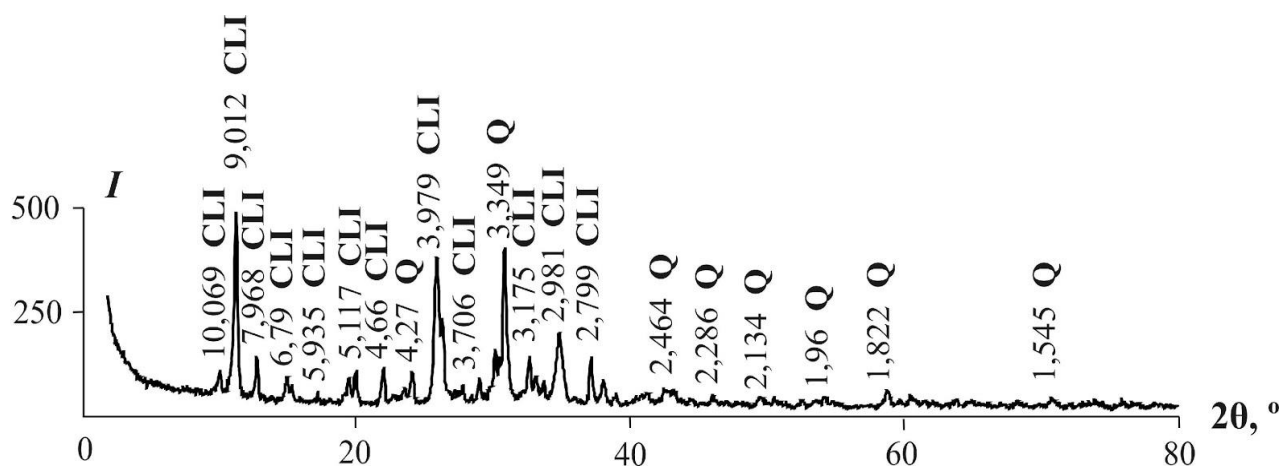


Рисунок 6.21 – Дифрактограма досліджуваного зразку природного кліноптилоліту (CLI – кліноптилоліт; Q – кварц)

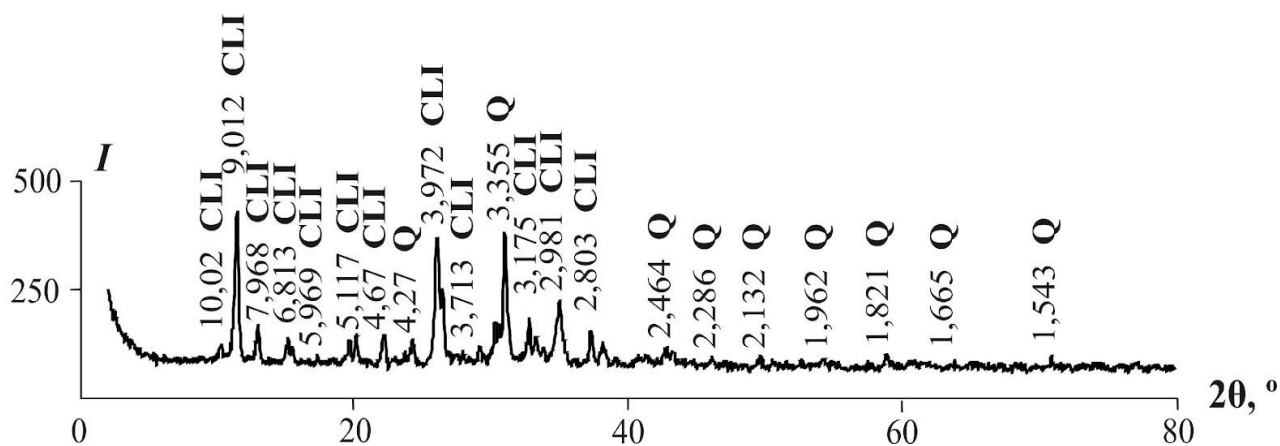


Рисунок 6.22 – Дифрактограма досліджуваного зразку модифікованого  $\text{MnO}_2$  кліноптилоліту (CLI – кліноптилоліт; Q – кварц)

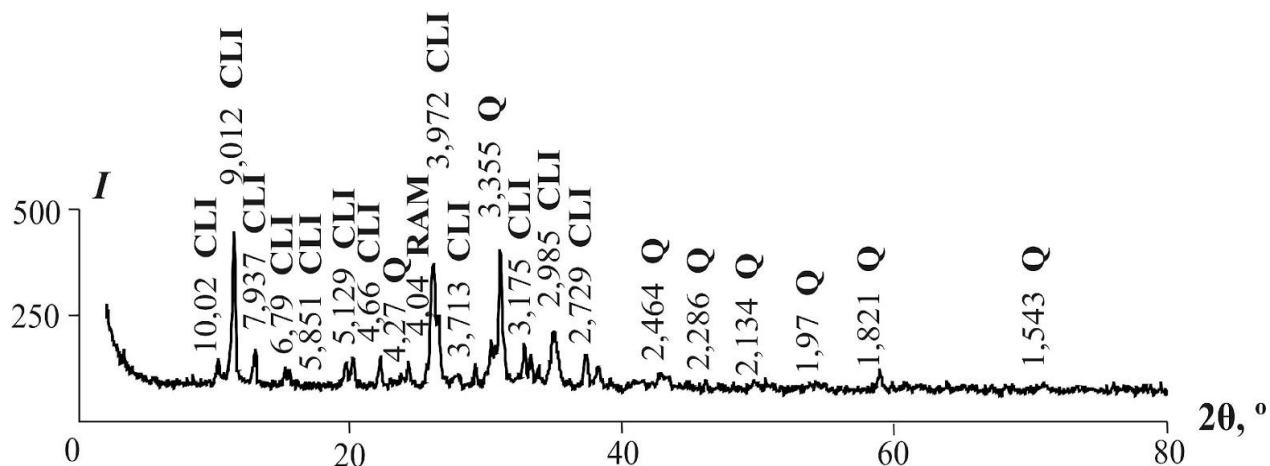


Рисунок 6.23 – Дифрактограма досліджуваного зразку модифікованого  $\text{MnO}_2$  кліноптилоліту після термообробки при 450 °C протягом 2-х годин (CLI – кліноптилоліт; Q – кварц; RAM – рамсделліт)

майже незмінне положення характерних дифракційних максимумів мінералу.

### 6.3.6 Склад каталітично активного компонента немодифікованого та модифікованого діоксидом марганцю цеоліту

Загальний вміст марганцю в повітряно-сухому модифікованому (непрогрітому) зразку кліноптилоліту склав 11,42 мг/г, що в перерахунку на  $\text{MnO}_2$  становить 1,8 %.

У збагаченому зразку, а отже і на поверхні модифікованого кліноптилоліту, визначено фази октаедричних молекулярних сит переважно рамсделліта ( $\gamma\text{-MnO}_2$ ) у кількості 51 %, а також ахтенскіта ( $\epsilon\text{-MnO}_2$ ) – 43 % та піролюзита ( $\beta\text{-MnO}_2$ ) – 6 % (рис. 6.24, 6.25, табл. 6.5). Тут слід звернути увагу на те, що кількісне співвідношення

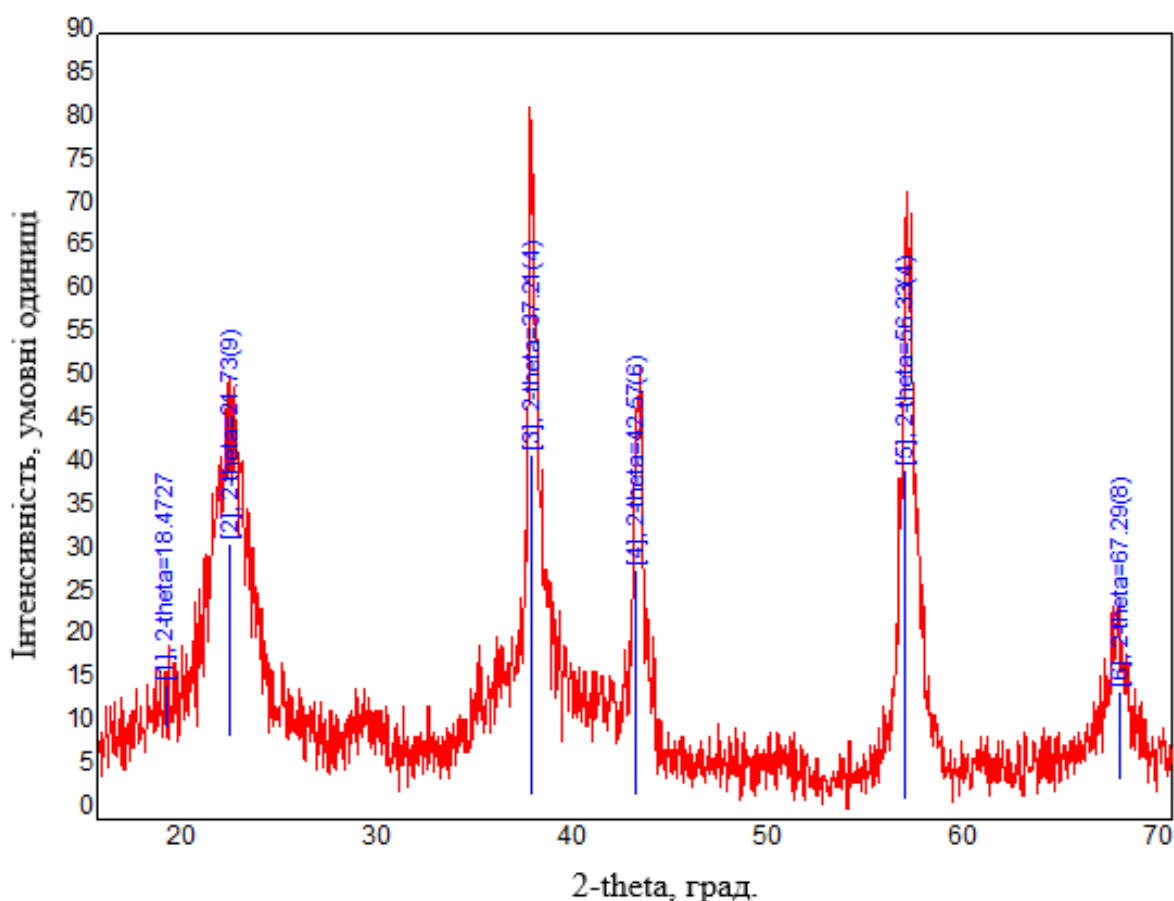


Рисунок 6.24 – Дифрактограма поверхневої  $\text{MnO}_2$  вмісної фази модифікованого зразка відповідно 2-theta: 18,4727; 21,73(9) – рамсделліт, 37,21(4); 42,57(6); 56,33(4); 67,29(8) – ахтенскіт, рамсделліт, піролюзит

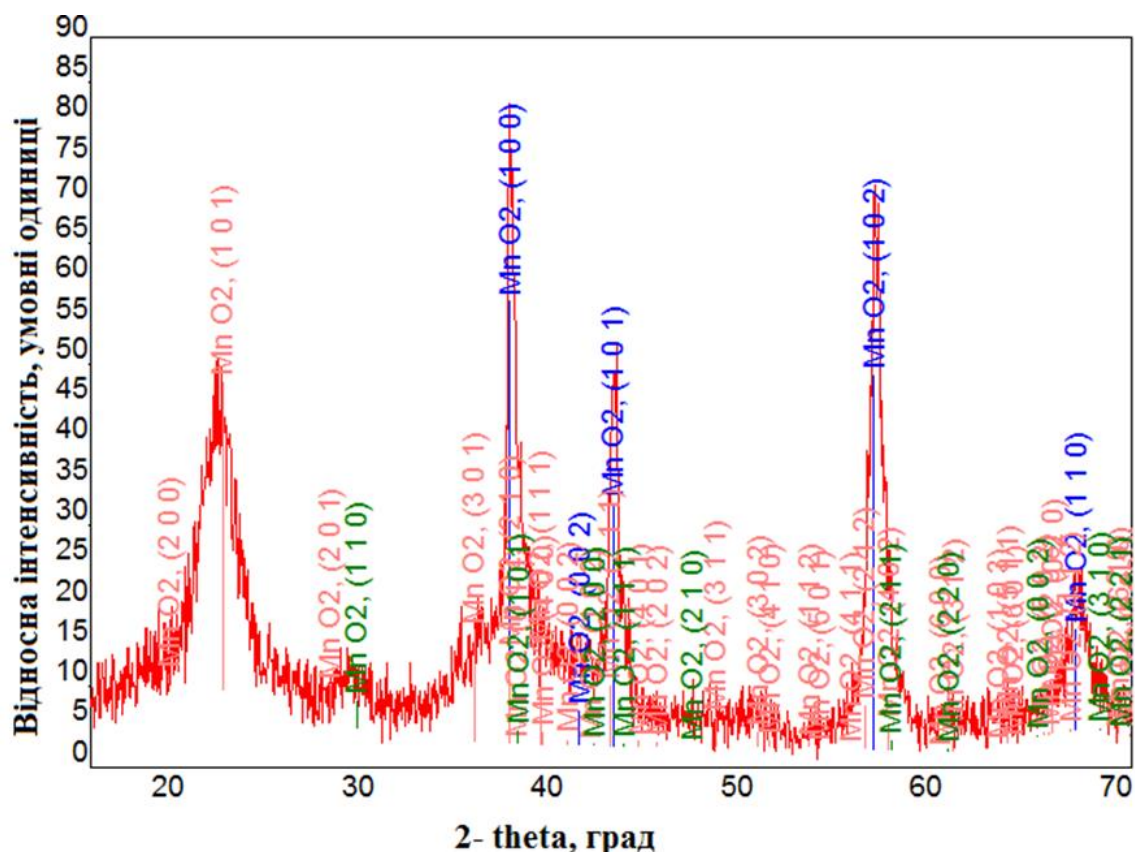


Рисунок 6.25 – Фази  $\text{MnO}_2$  у відповідності з 2-theta: 18,4727; 21,73(9) – рамсделліт, 37,21(4); 42,57(6); 56,33(4); 67,29(8) – ахтенскіт, рамсделліт, піролюзит

Таблиця 6.5 – Відповідність фаз  $\text{MnO}_2$  2-theta

№	2-theta, град.	Фази $\text{MnO}_2$
1	18,4727	Рамсделліт $\gamma\text{-MnO}_2$ (2,0,0)
2	21,73(9)	Рамсделліт $\gamma\text{-MnO}_2$ (1,0,1)
3	37,21(4)	Ахтенскіт $\varepsilon\text{-MnO}_2$ (1,0,0), рамсделліт $\gamma\text{-MnO}_2$ (2,1,0), піролюзит $\beta\text{-MnO}_2$ (1,0,1)
4	42,57(6)	Ахтенскіт $\varepsilon\text{-MnO}_2$ (1,0,1), рамсделліт $\gamma\text{-MnO}_2$ (2,1,1), піролюзит $\beta\text{-MnO}_2$ (1,1,1)
5	56,33(4)	Ахтенскіт $\varepsilon\text{-MnO}_2$ (1,0,2), рамсделліт $\gamma\text{-MnO}_2$ (2,1,2), піролюзит $\beta\text{-MnO}_2$ (2,1,1)
6	67,29(8)	Ахтенскіт $\varepsilon\text{-MnO}_2$ (1,1,0), рамсделліт $\gamma\text{-MnO}_2$ (4,1,2), піролюзит $\beta\text{-MnO}_2$ (3,1,0)

фаз діоксидів марганцю поверхневої модифікуючої плівки цеоліту дещо відрізняється від результатів, наведених у роботі [366] при отриманні чистого, безбаластного оксидно-марганцевого каталізатора за аналогічною методикою (змішуванням

розчинів, що містять окремо  $Mn^{2+}$  та  $MnO_4^-$ ). Це говорить про особливий вплив як активних центрів поверхні кліноптилоліту так і присутності повільної іонообмінної складової транспорту іонів  $Mn^{2+}$  у зону окиснення, на процес формування осаду  $MnO_2$ .

Використання марганецьдіоксидного каталізатора зі структурами піролюзита, рамделліта та ахтенскіта має перевагу в тому, що це чисті та однорідні модифікації  $MnO_2$ . Хімічна чистота обумовлена їх структурою, що в своїй основі складається з рутилоподібних ланцюгів  $MnO_6$ -октаєдрів, кожен з яких має по два ребра, спільних з сусідніми октаєдрами, з різницею в тому, що в піролюзиті ланцюги одинарні, а у рамделліті та ахтенскіті – подвоєні, тому містять тільки іонні форми  $Mn^{4+}$ . Це надає стійкість утвореному  $MnO_2$  на поверхні цеоліту до швидкого отруєння при використанні його в якості каталізатора окиснення монооксиду вуглецю димових газів виробництва електродів відповідно до реакцій (6.2) та (6.3).

### **6.3.7 Кінетика процесу окиснення монооксиду вуглецю на оксидно-марганцевому каталізаторі на основі цеоліту**

Кінетику окиснення монооксиду вуглецю в присутності оксидно-марганцевого каталізатора на основі цеоліту вивчали, досліджуючи залежність ступеня окиснення CO від об'ємної швидкості газового потоку при постійній концентрації реагентів. Отримані експериментальні залежності ступеня окиснення CO (X, в частках) при температурах 280, 330 та 390 °C від часу контакту (t, в секундах) показані на рис. 6.26.

Окиснення монооксиду вуглецю протікає за реакцією:



Ця реакція є екзотермічною ( $\Delta H^{298} = -282,6$  кДж/моль) і практично незворотна до температури 1500 K ( $\Delta G^{298} = -256,7$  кДж/моль;  $\Delta S^{298} = -86,5$  Дж/(моль·K) [20]. Незважаючи на значне зменшення вільної енергії для окиснення CO, реакція відбувається через послаблення зв'язків у молекулах  $O_2$  та CO, викликане активацією реагуючих компонентів під час їх адсорбції на поверхні каталізатора.



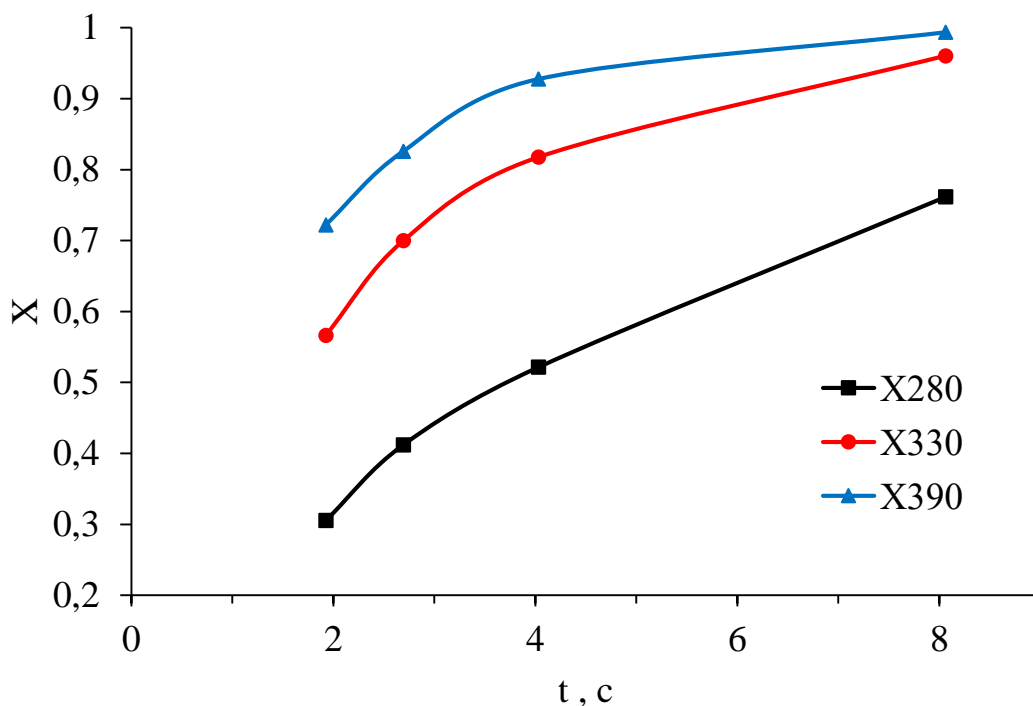
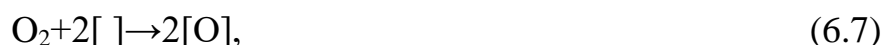


Рисунок 6.26 – Ступінь окиснення СО на оксидно-марганцевому каталізаторі в залежності від часу контакту за температур 280, 330 і 390 °С

Згідно з літературним даними [367, 369], окиснення монооксиду вуглецю на оксидних каталізаторах при підвищеній температурі протікає за стадійним механізмом:



де  $[\ ]$  – киснева вакансія на поверхні оксиду,  $[\text{O}]$  – поверхневі атоми кисню.

Відповідно до цього механізму, на першій стадії кисень з газової фази абсорбується на кисневій вакансії оксиду. На другій стадії відбувається взаємодія молекул монооксиду вуглецю з газової фази з поверхневими атомами кисню з утворенням діоксиду вуглецю. Лімітуючою стадією процесу є друга стадія відриву кисню від оксиду, а стадія окиснення на поверхні оксиду протікає значно швидше.

Такому механізму відповідає наступний вираз швидкості реакції:



$$r = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot C_{O_2} \cdot C_{CO}}{k_1 \cdot C_{O_2} + \sqrt{k_2 \cdot C_{CO}}}, \quad (6.9)$$

де  $r$  – швидкість реакції,  $k_1$  і  $k_2$  – константи швидкості першої та другої стадії,  $C_{O_2}$  і  $C_{CO}$  – молярні частки кисню і монооксиду вуглецю відповідно.

Беручи до уваги, що процес окиснення монооксиду вуглецю проводиться за значного надлишку кисню, можна записати:

$$k_1 \cdot C_{O_2} \gg \sqrt{k_2 \cdot C_{CO}}. \quad (6.10)$$

Тоді рівняння швидкості реакції для даного випадку буде мати такий вигляд:

$$r = k_2 \cdot C_{CO}. \quad (6.11)$$

У наведеній кінетичній схемі реакції стадія адсорбції кисню на кисневій вакансії оксиду вважається незворотною. Може бути й інший випадок, коли при адсорбції кисню встановлюється рівновага, а друга стадія, як і для першого механізму, є лімітуючою. У такому випадку кінетичне рівняння матиме вигляд:

$$r = k_2 \cdot C_{CO} \cdot \frac{\sqrt{b_{O_2} \cdot C_{O_2}}}{1 + \sqrt{b_{O_2} \cdot C_{O_2}}}, \quad (6.12)$$

де  $b_{O_2} \cdot C_{O_2}$  – добуток адсорбційного коефіцієнта кисню на його мольну частку.

Відповідно до такого рівняння, швидкість окиснення СО має перший порядок за СО і дробовий за киснем. З огляду на те, що процес окиснення монооксиду вуглецю проводився при значному надлишку кисню  $1 \ll \sqrt{b_{O_2} \cdot C_{O_2}}$ , рівняння швидкості реакції може бути записане у спрощеному вигляді:

$$r = k_2 \cdot C_{CO}. \quad (6.13)$$

Таким чином, незважаючи на те, за яким з механізмів відбувається реакція окиснення монооксиду вуглецю, за значного надлишку кисню рівняння швидкості реакції збігаються. Тобто швидкість реакції окиснення СО має описуватись рівнянням першого порядку. З огляду на те, що реакція окиснення СО проводилася при постійній початковій концентрації СО, швидкість реакції визначається константою швидкості другої стадії  $k_2$  відповідно до рівняння (6.11).

У проточному реакторі швидкість реакції змінюється вздовж шару каталізатора. Для реакції першого порядку [235, 370] отримуємо рівняння для константи швидкості реакції в потоці (у режимі ідеального витіснення) для умови, коли реакція в потоці відбувається при збереженні реагуючою системою постійного об'єму, що спостерігається при збереженні числа молей в газовій фазі:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{1}{1-x}. \quad (6.14)$$

Для знаходження константи швидкості реакції окиснення СО в проточному реакторі у випадку, коли кінетика процесу описується рівнянням першого порядку, були побудовані залежності  $\ln \frac{C_0}{C}$  або  $\ln \frac{1}{1-x}$  від часу контакту  $t$  (рис. 6.27).

З рис. 6.27 видно, що рівняння (6.14) добре описує експериментальні дані. Розраховані величини константи швидкості наведені в табл. 6.6.

З Арреніусівської залежності (рис. 6.28) константи швидкості від температури знайдено значення енергії активації  $E_{\text{акт}}=31$  кДж/моль,  $k_0=160$ .

Таким чином, кінетика процесу окиснення СО описується рівнянням першого порядку. Слід зазначити, що формально рівнянням першого порядку може також описувати перебіг процесу у внутрішньо- та у зовнішньо-дифузійній областях.

Порівняння з літературними даними [367] показує, що енергія активації окиснення СО на марганцевих каталізаторах зазвичай становить близько 60 кДж/моль. Отримане у даній роботі значення енергії активації свідчить про протікання реакції окиснення СО у внутрішньо-дифузійному режимі. У цьому

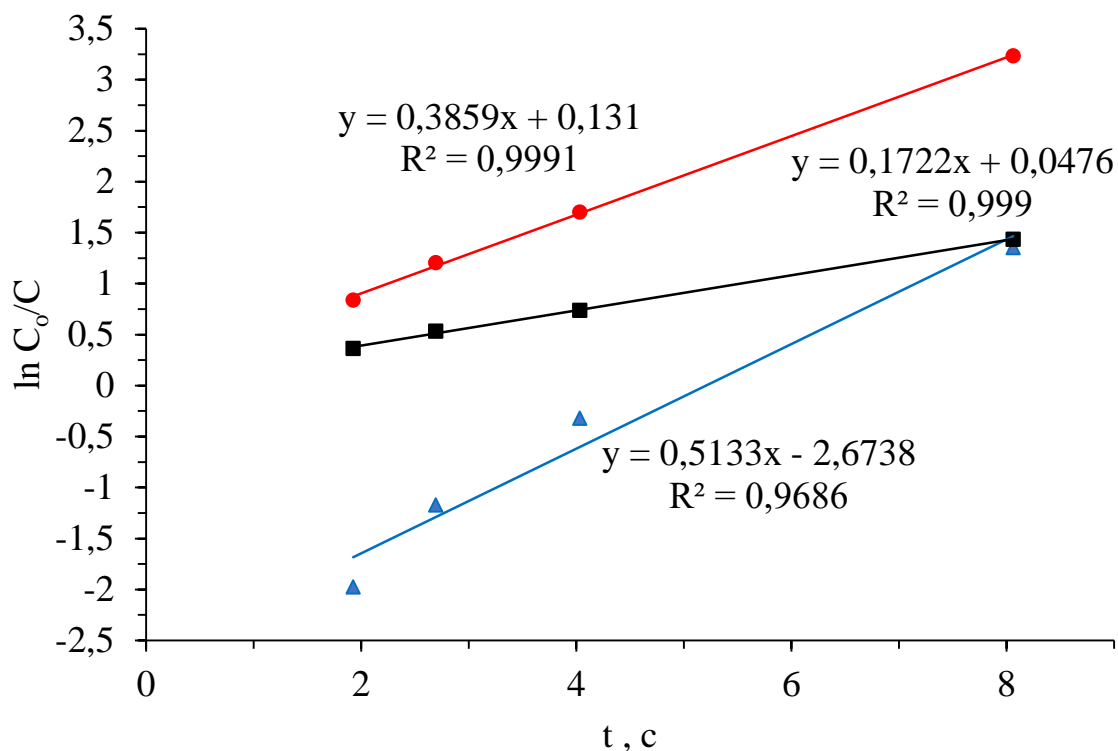


Рисунок 6.27 – Лінеаризація рівняння першого порядку в потоці

Таблиця 6.6 – Константи швидкості реакції окиснення СО

Ефективна константа швидкості, $k, \text{с}^{-1}$	Стандартне відхилення	$T, ^\circ\text{C}$	Істинна константа швидкості, $k_2, (\text{м}^2\text{с})^{-1}$	Передекспоненційний множник, $k^0_2, (\text{м}^2\text{с})^{-1}$
0,17218	0,00376	280	$8,00 \cdot 10^6$	$5,0 \cdot 10^{12}$
0,38593	0,00797	330	$4,02 \cdot 10^7$	
0,5133	0,0654	390	$7,12 \cdot 10^7$	

випадку, розрахована константа швидкості реакції є ефективною і для реакції, яка описується кінетичним рівнянням першого порядку (6.13), та має вигляд:

$$k = \sqrt{k_2} \cdot D^*, \quad (6.15)$$

де  $k_2$  – константа швидкості реакції, визначена в кінетичній області,  $D^*$  – ефективний коефіцієнт дифузії.

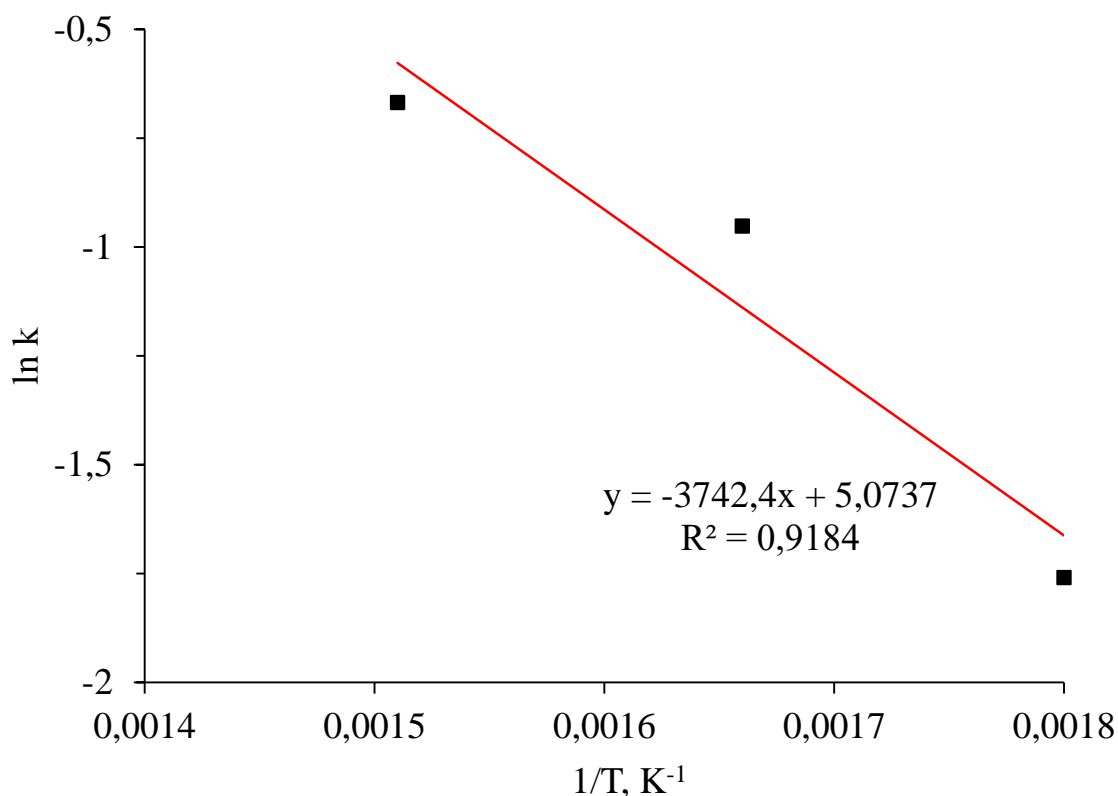


Рисунок 6.28 – Залежність ефективної константи швидкості  $k$  від температури

Як впливає з наведеного виразу, ефективна енергія активації, знайдена в умовах протікання реакції у внутрішньо-дифузійному режимі, повинна бути приблизно вдвічі меншою енергії активації процесу в кінетичній області.

Оцінюючи константи в рівнянні (6.15), можна стверджувати, що коефіцієнт дифузії  $D$  у порах каталізатора буде близький до коефіцієнта молекулярної взаємної дифузії  $\text{CO}$  у порі, коли довжина вільного пробігу молекули  $\text{CO}$  буде більше діаметру пор каталізатора. Враховуючи, що розрахована за [371] середня довжина вільного пробігу молекули  $\text{CO}$  в умовах експерименту становить приблизно  $1,1 \cdot 10^{-7}$  м, що значно перевищує середній розмір пор каталізатора, дифузія монооксиду вуглецю протікає в кнудсеновській області, і ефективний коефіцієнт дифузії може бути розрахований за формулою:

$$D^* = \frac{d}{3} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}}, \quad (6.16)$$

де  $R \cdot T$  – добуток універсальної газової сталої і абсолютної температури,  $M$  – молекулярна маса  $\text{CO}$ ,  $d$  – середній діаметр пор, м. Відповідно до рівняння (6.16), за  $T=560 \text{ K}$  ефективний коефіцієнт дифузії дорівнює  $D^*=3,7 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ . Точне значення  $D^*$  може бути знайдено експериментально методом діафрагм.

Використовуючи ефективний коефіцієнт дифузії Кнудсена  $D^*$ , за рівнянням (6.15) можна розрахувати істинну константу швидкості реакції окиснення  $k_2$ , яка приведена в табл. 6.6. За залежністю істинної константи швидкості реакції окиснення від температури (рис. 6.29) розрахована істинна енергія активації реакції окиснення  $\text{CO}$  на окисдно-марганцевому каталізаторі, яка складає  $61 \text{ кДж/моль}$ . У тій же таблиці наведено значення передекспоненційного множника константи швидкості реакції окиснення  $\text{CO}$ .

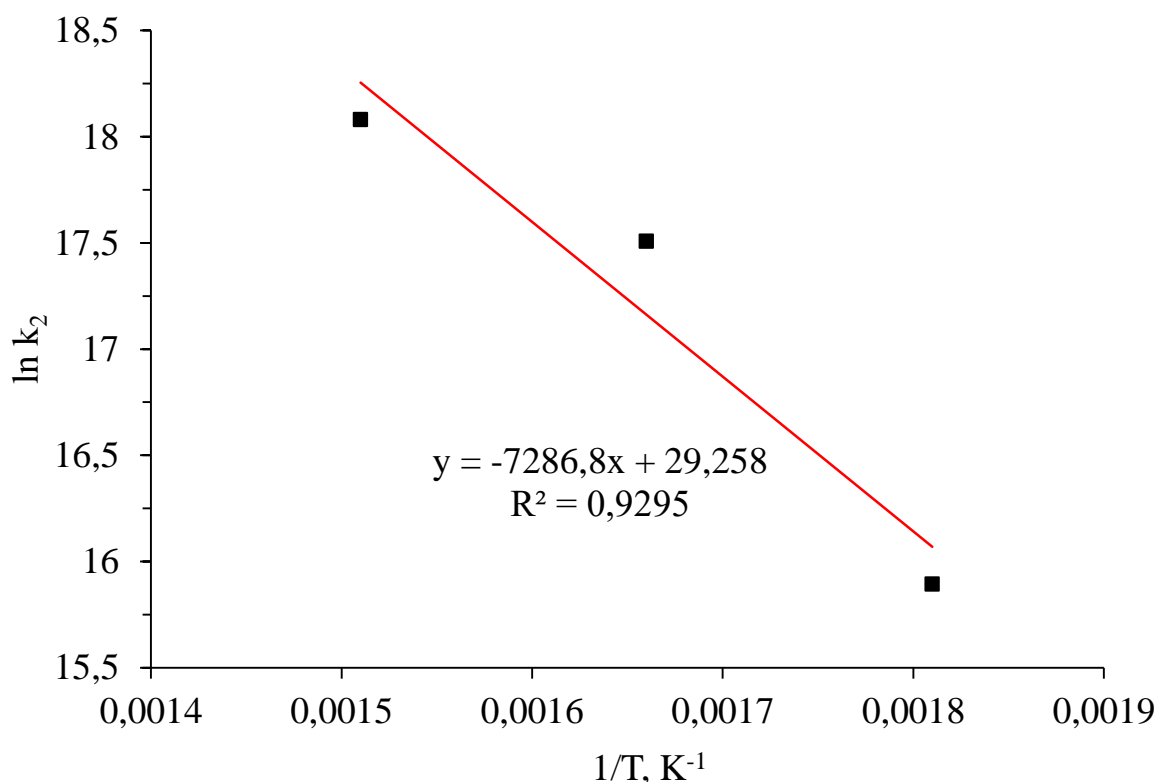


Рисунок 6.29 – Залежність істинної константи швидкості  $k_2$  від температури

У випадку протікання процесу в зовнішньо-дифузійній області, залежність швидкості реакції від концентрації вихідних речовин також буде відповідати першому порядку незалежно від форми кінетичного рівняння власне хімічного

перетворення. При такому режимі процесу залежність швидкості реакції від температури буде визначатися тільки коефіцієнтом масопередачі, що зазвичай відповідає енергії активації порядку 3–10 кДж/моль незалежно від істинної енергії активації, що значно менше визначеної у даній роботі ефективної енергії активації. Крім того, критерієм протікання реакції в зовнішньо-дифузійній області є число Карберрі ( $Ca$ ). У випадку, якщо процес контролюється зовнішнім масопереносом, повинна виконуватися така умова:

$$Ca = \frac{r_{abs}}{k_f \cdot \left( \frac{6W}{d_p \cdot \rho_p} \right) \cdot C} > 0,05, \quad (6.17)$$

де  $r_{abs}$  – швидкість реакції, яка спостерігається у даних умовах, моль/с;  $W$  – маса каталізатора, г;  $d_p$  – середній діаметр часточок, м (у даній роботі  $d_p = 5 \text{ мм} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ );  $\rho_p$  – насипна щільність каталізатора,  $2,37 \text{ г/см}^3$ ;  $C$  – концентрація  $\text{CO}$ , моль/м<sup>3</sup>;  $k_f$  – коефіцієнт масопередачі, м/с.

Як було показано вище, швидкість реакції, яка спостерігається у даних умовах, підпорядковується такій залежності:

$$r_{abs} = k \cdot C. \quad (6.18)$$

Коефіцієнт масопередачі  $k_f$  знаходиться з критерію Шервуда за рівнянням:

$$k_f = \frac{Sh \cdot D}{d_p}, \quad (6.19)$$

де  $Sh$  – критерій Шервуда;  $D$  – ефективний коефіцієнт дифузії реагенту, м<sup>2</sup>/с.

В свою чергу критерій Шервуда (який також називається критерієм Нуссельта) визначається за наступною формулою:

$$Sh = 2 + 0,55 \cdot \text{Re}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{Sc}^{\frac{1}{3}}, \quad (6.20)$$

де  $Sc$  – критерій Шмідта,  $Re$  – критерій Рейнольдса.

Ця формула використовується у випадку молекулярної дифузії до сферичної часточки.

Критерій Шмідта складає:

$$Sc = \frac{\nu}{D} = \frac{2,8 \cdot 10^{-5}}{0,3 \cdot 10^{-4}} = 0,103.$$

Критерій Рейнольдса розраховується за рівнянням [372]:

$$Re = \frac{w_0 \cdot d_0}{\nu}, \quad (6.21)$$

де  $d_0 = \frac{4 \cdot (V - V_0)}{F}$  – еквівалентний діаметр міжзеренних каналів, м;  
 $w_0$  – швидкість газу в каналах, м/с;  $F$  – периметр усіх часточок, м<sup>2</sup>,  $V$  – об'єм каталітичного реактора, м<sup>3</sup>;  $V_0$  – об'єм часточок каталізатора;  $\nu$  – швидкість проходження газової суміші через реактор, м<sup>3</sup>/с.

В наших дослідженнях каталітичний реактор має діаметр  $D = 5,6$  см = 0,056 м, висота  $H = 0,055$  м, об'єм  $V = 1,35 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup>. Насипна маса каталізатора складає 1114,6 кг/м<sup>3</sup>. Маса завантаження каталізатора становить 0,15 кг.

Об'єм однієї сферичної часточки каталізатора дорівнює  $9,82 \cdot 10^{-8}$  м<sup>3</sup>. Об'єм усіх часточок дорівнює  $V_0 = n \cdot 9,82 \cdot 10^{-8}$  м<sup>3</sup>.

Кількість часточок  $n$  знаходимо, розділивши масу каталізатора 0,15 кг на густину матеріалу каталізатора 2370 кг/м<sup>3</sup>, отримуємо  $n = 644$ . Значення об'єму каталізатора  $V_0 = 6,33 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>. Пористість каталізатора складає:

$$\varepsilon = (V - V_0)/V = (1,35 \cdot 10^{-4} - 6,33 \cdot 10^{-5})/1,35 \cdot 10^{-4} = 0,53.$$

Враховуючи, що в випадку швидкості проходження газової суміші через реактор  $\nu = 2$  дм<sup>3</sup>/хв =  $3,3 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>/с, то при діленні даного значення на площу перетину реактора отримуємо  $w = 0,0134$  м/с.

Тоді швидкість газу в каналах можна розрахувати як:

$$w_0 = w/\varepsilon = 0,0134/0,53 = 0,025 \text{ м/с.}$$

Периметр всіх часточок знаходимо з формули:

$$F = \frac{6 \cdot V_0}{d} = 0,38 \text{ .}$$

Для розрахунку критерію Рейнольдса розраховуємо, що еквівалентний діаметр міжзеренних каналів дорівнює  $d_0 = 7,5 \cdot 10^{-4}$  м, динамічна в'язкість газового потоку складає  $\mu = 2,8 \cdot 10^{-5}$  Па·с, густина газу –  $0,56 \text{ кг/м}^3$ .

Враховуючи, що  $\nu$  – відношення динамічної в'язкості газового потоку до густини газу, тоді визначаємо:

$$Re = \frac{w_0 \cdot d_0}{\nu} = \frac{0,025 \cdot 7,5 \cdot 10^{-4}}{\frac{2,8 \cdot 10^{-5}}{0,56}} = 0,37.$$

Критерій Шервуда дорівнює  $Sh = 2,16$ , тоді розрахований коефіцієнт масопередачі складає  $k_f = 0,015 \text{ м/с}$ .

Число Карберрі становить, приймаючи  $k = 0,39$  (табл. 6.6), що відповідає  $c = 6 \cdot 10^{-5}$  моль:

$$Ca = \frac{r_{abs}}{k_f \cdot F \cdot C} = \frac{0,39 \cdot 6 \cdot 10^{-5}}{0,015 \cdot 0,38 \cdot 0,45} = 0,011 < 0,05.$$

Оскільки число Карберрі менше 0,05, можна стверджувати, що процес не контролюється зовнішнім масопереносом, тобто не лімітується дифузією CO з газового потоку до зовнішньої поверхні каталізатора. Таким чином, реакція окиснення CO при використанні оксидно-марганцевого каталізатора на основі природного цеоліту перебігає у внутрішньо-дифузійній області.

Отже, обмеженням використання одержаного каталізатора є неможливість збільшення швидкості реакції окиснення монооксиду вуглецю, що лімітується константою швидкості та енергією активації. Крім того, при використанні



природного цеоліту в якості носія не можливо обминути внутрішньо-дифузійне гальмування процесу окиснення СО завдяки впливу пористої системи цеоліту.

### 6.3.8 Оцінка впливу оксидно-марганцевого каталізатора на основі цеоліту на рівень викидів монооксиду вуглецю при виробництві електродів

Підсумовуючі результати проведених досліджень, можна відзначити, що завдяки одержанню оксидно-марганцевого каталізатора на основі цеоліту було досягнуто необхідних параметрів очищення від монооксиду вуглецю ( $250 \text{ мг/дм}^3$ ), якщо врахувати, що концентрація СО у димових газах печей для випалювання сягає  $3600 \text{ мг/дм}^3$ . При цьому особливістю запропонованого рішення є використання отриманого каталізатора в умовах великих об'ємів димових газів та незначних концентрацій СО на підприємствах електродного виробництва. До того ж, у разі застосування інертного матеріалу – цеоліту не відбувається збільшення втрат вуглецевого матеріалу, тоді як нанесення на пересипку електродів діоксиду марганцю прискорює процеси окиснення вуглецю, що є небажаним процесом [1]. Перевагами застосування отриманої оксидно-металевої каталітичної системи є дешевизна та доступність у порівнянні з використанням дорогоцінних металів [373, 374].

Після впровадження заходів по зниженню викидів та досягненні концентрації монооксиду вуглецю  $200 \text{ мг/м}^3$  при проведенні розрахунків розсіювання монооксиду вуглецю в атмосферному повітрі отримано результати, приведені в табл. 6.7.

Таблиця 6.7 – Залежність концентрацій монооксиду вуглецю після впровадження розроблених заходів для зниження викидів СО від координат точки при заданих напрямках та величинах швидкості вітру

Координата Х, м	Координата У, м	Концентрація в точці, $\text{мг/м}^3$	Концентрація в точці, частка ГДК	Напрямок вітру, град.	Швидкість вітру, $\text{м/с}$	Код джерела	Внесок, %	Код джерела	Внесок, %
12514	15220	3,806945	0,761389	320,00	3,72	326	67,42	347	32,58

Продовження таблиці 6.7

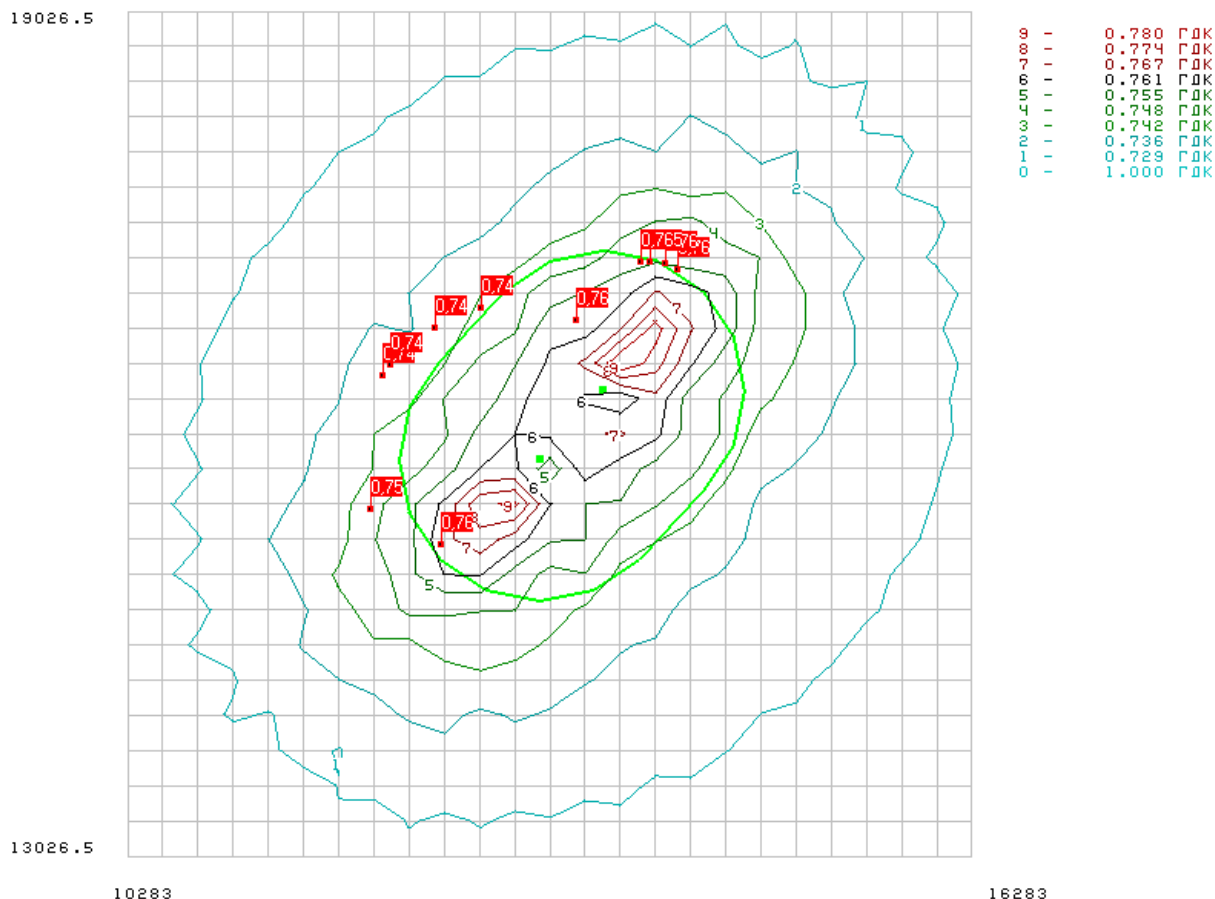
12020	15480	3,735100	0,747020	340,00	2,50	326	71,11	347	28,89
12098	16430	3,697925	0,739585	30,00	3,72	326	99,98	347	0,02
12156	16496	3,701255	0,740251	30,00	3,72	326	99,90	347	0,10
12478	16768	3,707495	0,741499	50,00	3,72	326	100,00	347	0,00
13480	16820	3,807085	0,761417	70,00	2,50	347	100,00	326	0,00
12800	16906	3,714445	0,742889	70,00	3,72	326	100,00	347	0,00
14202	17174	3,778145	0,755629	120,00	2,50	347	70,21	326	29,79
14112	17224	3,794210	0,758842	120,00	2,50	347	63,75	326	36,25
14008	17230	3,772100	0,754420	110,00	2,50	347	78,65	326	21,35
13934	17232	3,783020	0,756604	110,00	2,50	347	71,36	326	28,64

Максимальні приземні концентрації монооксиду вуглецю у вузлах розрахункової координатної сітки з урахуванням фоновго забруднення згідно розрахунку розсіювання складають 3,93107 мг/м<sup>3</sup> (0,786214 від ГДК м.р.) та наведені в табл. 6.8 і рис. 6.30.

Таблиця 6.8 – Перелік найбільших приземних концентрацій монооксиду вуглецю при заданих напрямках та величинах швидкості вітру після впровадження технічного рішення на ПрАТ «Український графіт»

Координата X, м	Координата Y, м	Концентрація в точці, мг/м <sup>3</sup>	Концентрація в точці, частка ГДК	Напрямок вітру, град.	Швидкість вітру,	Код джерела	Внесок, %	Код джерела	Внесок, %
13783	16527	3,931070	0,786214	120,00	2,48	347	78,99	326	21,01
14033	16777	3,913420	0,782684	130,00	2,50	347	65,13	326	34,87
13033	15527	3,905890	0,781178	300,00	2,50	326	72,50	347	27,50
12783	15527	3,891265	0,778253	320,00	2,50	326	62,44	347	37,56
14033	16527	3,882350	0,776470	150,00	2,48	347	77,58	326	22,42

Речовина 06000 / 337 Оксид вуглецю



Ізолінії концентрацій монооксиду вуглецю: 0 – 1ГДК; 1 – 0,729ГДК; 2 – 0,736ГДК; 3 – 0,742ГДК; 4 – 0,748ГДК; 5 – 0,755ГДК; 6 – 0,761ГДК; 7 – 0,767ГДК; 8 – 0,774ГДК; 9 – 0,780ГДК

Рисунок 6.30 – Карта-схема розсіювання викидів монооксиду вуглецю після впровадження технічного рішення з використання оксидно-марганцевого каталізатора на основі цеоліту на ПрАТ «Український графіт»

Відомо, що в багатокамерних печах Рідгамера (рис. 1.3) для випалювання електродних заготовок на ПрАТ «Український графіт» димовий газ рухається з попередньої гарячої до послідууючої більш холодної камери випалювання. Максимальне підвищення концентрації монооксиду вуглецю у димових газах відбувається при температурах 320-390 °С, що відповідає температурам камер, що підігріваються димовими газами [1, 318]. Тож інноваційним технічним рішенням проблеми очистки димових газів багатокамерних печей випалювання електродних

заготовок від монооксиду вуглецю може бути розміщення контейнерів з каталізатором у вогневих каналах камер, що підігріваються димовими газами, з відповідною температурою (рис. 1.4). Контейнери повинні бути прямокутного перерізу, щоб унеможливити проходження газової суміші повз каталізатор (рис. 6.31).

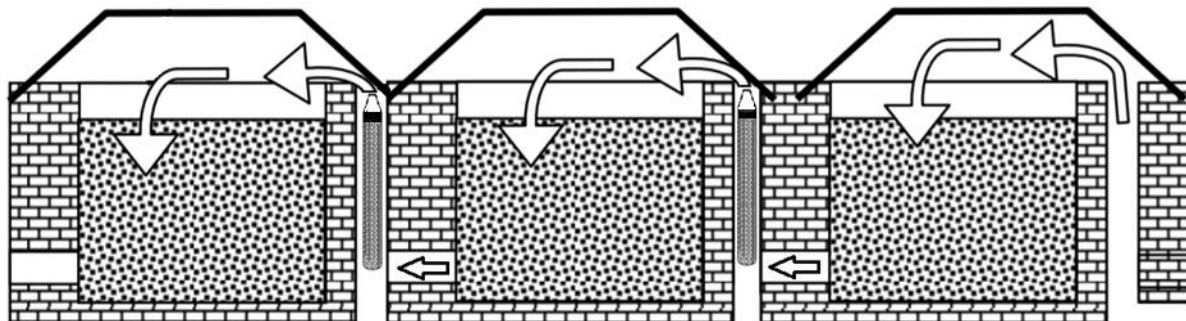


Рисунок 6.31 – Схема розташування контейнерів з каталізатором в багатоканальній печі випалювання типу Рідгамера

Після впровадження у виробництво на ПрАТ «Український графіт» розробленого науково-технічного рішення щодо застосування каталізатора на основі природного цеоліту Сокирницького родовища (рис. 6.32, а), модифікованого оксидом марганцю (IV) (рис. 6.32, б) були досягнуті концентрації СО в димових газах в



Рисунок 6.32 – Зовнішній вигляд природного цеоліту Сокирницького родовища (а), модифікованого оксидом марганцю (IV) (б)

кількості 200 мг/дм<sup>3</sup> та дотримані вимоги щодо нормативу на викиди монооксиду вуглецю з димовими газами [339], що забезпечило успішне вирішення проблеми перевищення нормативу викидів монооксиду вуглецю в технології виробництва електродів [318].

### **6.3.9 Розрахунок та конструктивне рішення щодо розташування каталітичного реактора окиснення СО**

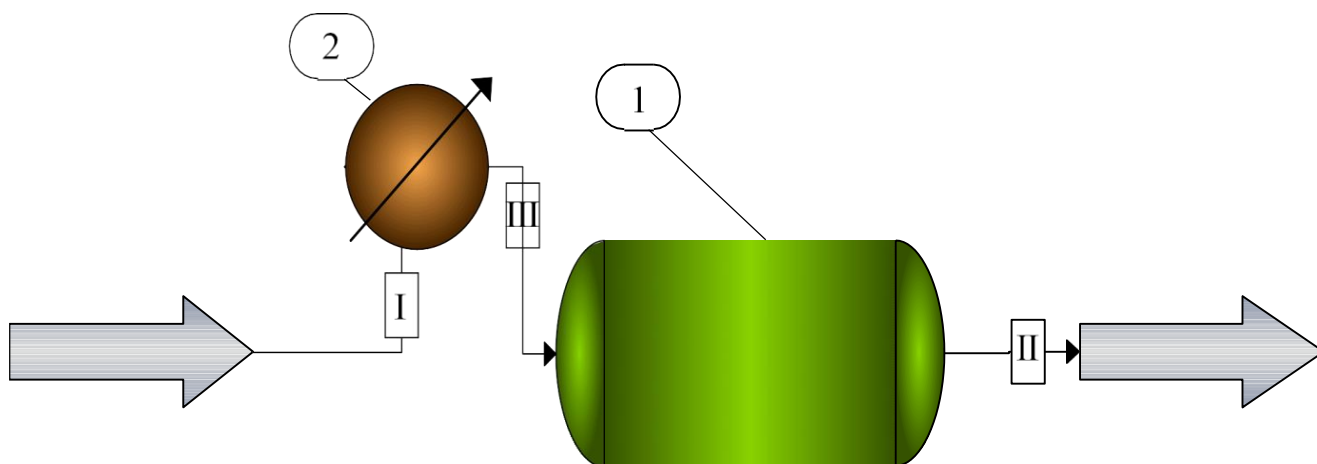
Розрахунок каталітичного реактора окиснення СО виконаний для реальної витрати димових газів ПрАТ «Український графіт»  $V=18500 \text{ м}^3/\text{год}$  з температурою 270–390 °С, які виходять з камер печі, що підігріваються димовими газами. При цьому димовий газ проходить по 7 вогневим каналам камери печі. Склад димових газів:  $[\text{CO}] = 0,13 \text{ об. \%}$ ,  $[\text{O}_2] = 14,4 \text{ об. \%}$ ,  $[\text{CO}_2] = 3,71 \text{ об. \%}$ ,  $[\text{N}_2] = 81,76 \text{ об. \%}$ . Розміри вогневих каналів печі для розміщення каталізатора очищення газу складають: висота 5858 мм, перетин прямокутний 440 x 555 мм.

Залишковий вміст СО у викиді має бути менш  $250 \text{ мг/м}^3 = 0,02 \text{ об. \%}$ . Таким чином, ступінь окиснення СО має складати:  $X = (0,13 - 0,02) / 0,13 = 85 \text{ \%}$ .

Для розрахунку каталітичного окиснення СО використовувалась технологічна схема, представлена на рис. 6.33.

Вказана схема використовувалась також для підтвердження отриманих результатів при використанні програмного забезпечення CHEMCAD 7.1.5 [375]. Теплообмінник 2 у схемі умовно введений для нагріву газу до необхідної температури. Кінетичний реактор запрограмований на роботу в адіабатичних умовах.

Реактори з нерухомим шаром каталізатора є неоднорідною системою, що складається з двох фаз: твердих частинок каталізатора і проміжків між ними, по яких рухається реакційна суміш у вигляді газу або рідини. У реакторі одночасно протікають як хімічні перетворення на поверхні каталізатора, так і фізичні процеси – перенесення реагуючих речовин і продуктів реакції в шарі, передача тепла, рух потоку газу тощо. Характер взаємодії між складовими процесу і їх питомий внесок у сумарному процесі залежить від масштабу реактора. У даному випадку внаслідок невисокої концентрації монооксиду вуглецю тепловий ефект буде незначний.



1 – кінетичний реактор; 2 – теплообмінник; I – склад газу при нормальних умовах до подачі в кінетичний реактор; II – склад газу після каталізатора; III – склад газу на виході з теплообмінника при температурі 350 °С

Рисунок 6.33 – Технологічна схема каталітичного окиснення

Крім того, неоднорідність нерухомого шару каталізатора може бути викликана неоднорідністю упаковки зерен у шарі, яка носить випадковий характер, а також більш пухкою упаковкою під стінами. Це призводить до того, що потік може розподілятися нерівномірно. Для відношення розмірів шару і зерна каталізатора більше 10, впливом стінок можна знехтувати і застосовувати статистичний підхід до опису процесу в шарі каталізатора. У реальному реакторі можна наблизитися до режиму ідеального витіснення, якщо реакційний потік – турбулентний, і при цьому довжина каналу істотно перевищує його поперечний розмір.

Розрахунок часу контакту реагентів з каталізатором проводимо з врахуванням того, що кінетика процесу описується рівнянням першого порядку (6.13). Час контакту розраховуємо виходячи з рівняння 6.14:

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-x} . \quad (6.22)$$

Прийmemo температуру газової суміші, рівною 350 °С. При даній температурі щільність та в'язкість газової суміші складають відповідно  $\rho_r=0,57 \text{ кг/м}^3$ ,  $\mu_r=3,095 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}$ .

Враховуючи розраховані параметри в підрозділі 6.3.7, визначимо час контакту реагентів з каталізатором:

$$\tau = \frac{1}{160 \cdot e^{\frac{31000}{8.31 \cdot (273+350)}}} \ln \frac{0,13}{0,02} = 4,68 \text{ с.}$$

Об'єм каталізатора розраховуємо за формулою [376]:

$$V_k = \tau \cdot V_i, \quad (6.23)$$

де  $V_i = V \cdot [\text{CO}] / 7 = 343,6 \text{ м}^3/\text{год} = 0,095 \text{ м}^3/\text{с}$ .

Тоді об'єм каталізатора складає:

$$V_k = 4,68 \cdot 0,095 = 0,45 \text{ м}^3.$$

Об'єм каналу для розміщення каталізатора складає:

$$V_p = 5,858 \cdot (0,44 \cdot 0,555) = 1,43 \text{ м}^3.$$

Розміщувати каталізатор у каналі необхідно в прямокутному контейнері таким чином, щоб не було проскока газу повз каталізатора. При цьому для роботи реактора в режимі ідеального витіснення розміри контейнера необхідно вибрати такими, щоб співвідношення висоти контейнера (шару каталізатора) до його еквівалентного діаметру було більше 10. Для дотримання цієї умови необхідно вибрати контейнер висотою  $h=4,2 \text{ м}$  з еквівалентним діаметром контейнера  $d=0,37 \text{ м}$ , причому еквівалентний діаметр каналу становить:

$$d_k = 4S/\Pi = 0,49 \text{ м},$$

де  $S$  – площа перетину каналу,  $\text{м}^2$ ;  $\Pi$  – периметр каналу,  $\text{м}$ .

При розрахунку гідравлічного опору пористих і зернистих шарів, утворених гранулами каталізатора, спочатку необхідно визначити режим течії газу через шар каталізатора.

Еквівалентний діаметр міжзеренних каналів становить:

$$d_0 = \frac{2\Phi\epsilon d}{3(1-\epsilon)} = \frac{2 \cdot 0.8 \cdot 0.53 \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{3(1-0.53)} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ м},$$

де  $\Phi$  – фактор форми часточки (приймаємо для куба  $\Phi=0,806$ ),  $\epsilon$  – пористість каталізатора,  $d$  – розмір зерна каталізатора, м.

Швидкість газу в каналах можна розрахувати як  $w_0 = w/\epsilon$ . Об'ємна швидкість газу через один вогневий канал складає  $v = 18500 \text{ м}^3/\text{год} / 7 = 2643 \text{ м}^3/\text{год} = 0,734 \text{ м}^3/\text{с}$ , тоді лінійна швидкість газу дорівнює:

$$w_0 = \frac{v}{\epsilon \cdot s}, \quad (6.24)$$

де  $s = \frac{\pi \cdot 0,37^2}{4} = 0,11 \text{ м}^2$  – переріз шару каталізатора, в якому  $d=0,37 \text{ м}$  – еквівалентний діаметр контейнера. Тоді:

$$w_0 = \frac{0,734}{0,53 \cdot 0,11} = 12,6 \text{ м/с}.$$

Знайдемо число Рейнольдса за формулою (6.21):

$$Re = \frac{w_0 d_0}{\nu} = \frac{12,6 \cdot 3 \cdot 10^{-3}}{3,095 \cdot 10^{-5} / 0,57} = 696.$$

Для розрахунку гідравлічного опору руху газового потоку використаємо рівняння Козени-Кармана [376]:



$$\Delta p = \lambda \cdot \frac{H}{d_0} \cdot \frac{\rho \cdot w_0^2}{2}, \quad (6.25)$$

де  $H$  – висота шару каталізатора, м;  $\lambda$  – коефіцієнт опору зернистого шару, який для середніх режимів турбулентності (при перебігу газу через зернистий шар режим турбулентності настає при  $Re < 50$ ) визначається виразом:

$$\lambda = 133/Re + 2,34 = 133/696 + 2,34 = 2,53.$$

Тоді гідравлічний опір руху газового потоку в вогневому каналі становить:

$$\Delta p = 2,53 \cdot \frac{4,2}{3 \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{0,57 \cdot 12,6^2}{2} = 1,6 \cdot 10^5 \text{ Па} = 0,16 \text{ МПа}.$$

Якщо врахувати значний гідравлічний опір шару каталізатора внаслідок висоти шару каталізатора 4200 мм та можливість проходження газової суміші повз каталізатор для реальних промислових умов, так як у режимі ідеального витіснення еквівалентний діаметр контейнера складає  $d=370$  мм, а еквівалентний діаметр каналу становить  $d_k=490$  мм, то в результаті перерахунку для унеможливлення проскоку монооксиду вуглецю та зменшення гідравлічного опору були прийняти розміри контейнера висотою 2000 мм та прямокутним перерізом 420 x 530 мм. Гідравлічний опір для перерахованого параметру еквівалентного діаметру каналу  $d_k^*=470$  мм та  $Re=453$  складає  $0,32 \cdot 10^5 \text{ Па} = 0,032 \text{ МПа}$ .

Результати розрахунку при використанні програмного забезпечення CHEMCAD 7.1.5 [375], що представлені в Додатку А, практично збігаються з попередньо виконаним розрахунком. Відмінністю є те, що в програмному варіанті перепад тиску по шару каталізатора складає 0,02 МПа і температура реакції після каталітичного реактора становить 360 °С, що може відбуватись при роботі реактора в адіабатичних умовах.

Конструктивно в промислових умовах 7 контейнерів прямокутного перерізу 2000 x 420 x 530 мм встановлюються в вогневі канали камер (рис. 6.34–6.36) з

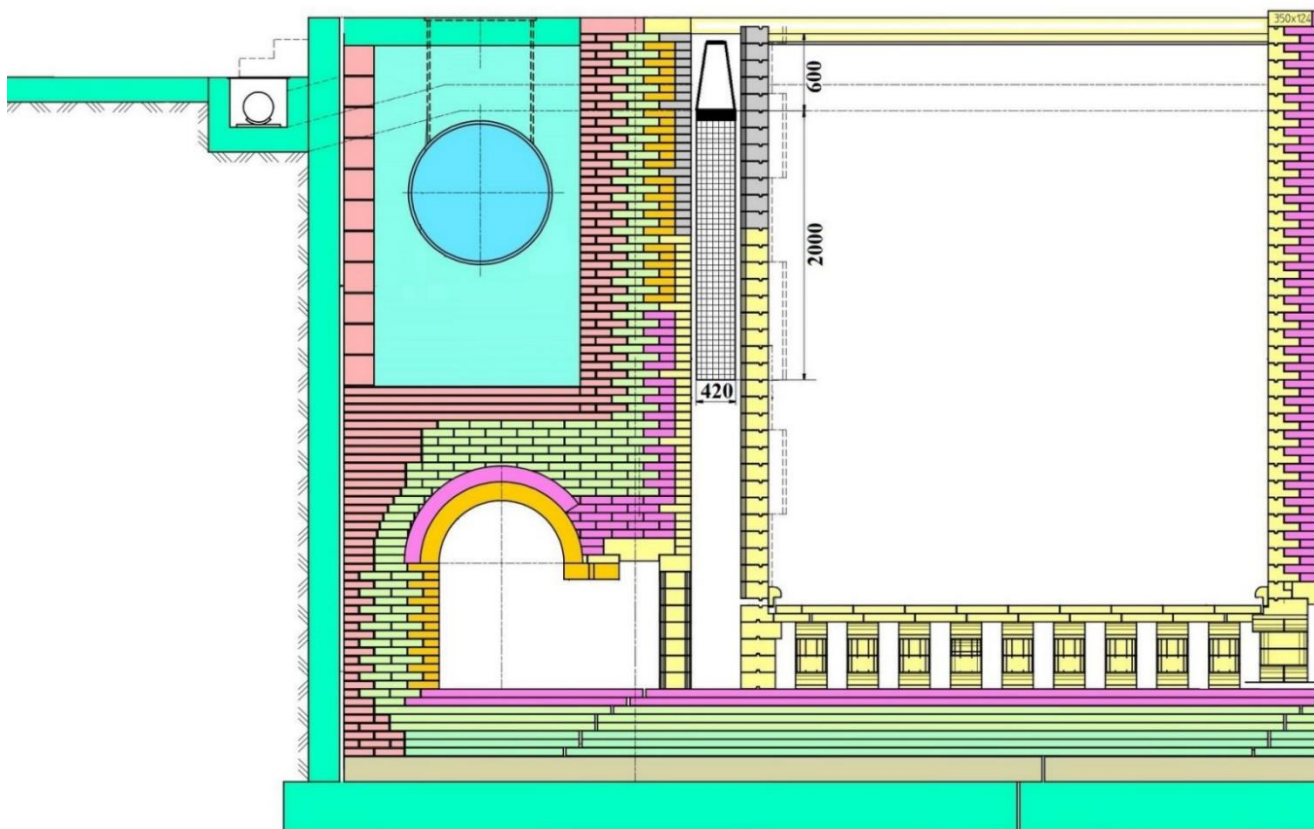


Рисунок 6.34 – Вигляд спереду камери печі Рідгамера з встановленим контейнером з каталізатором у вогневому каналі

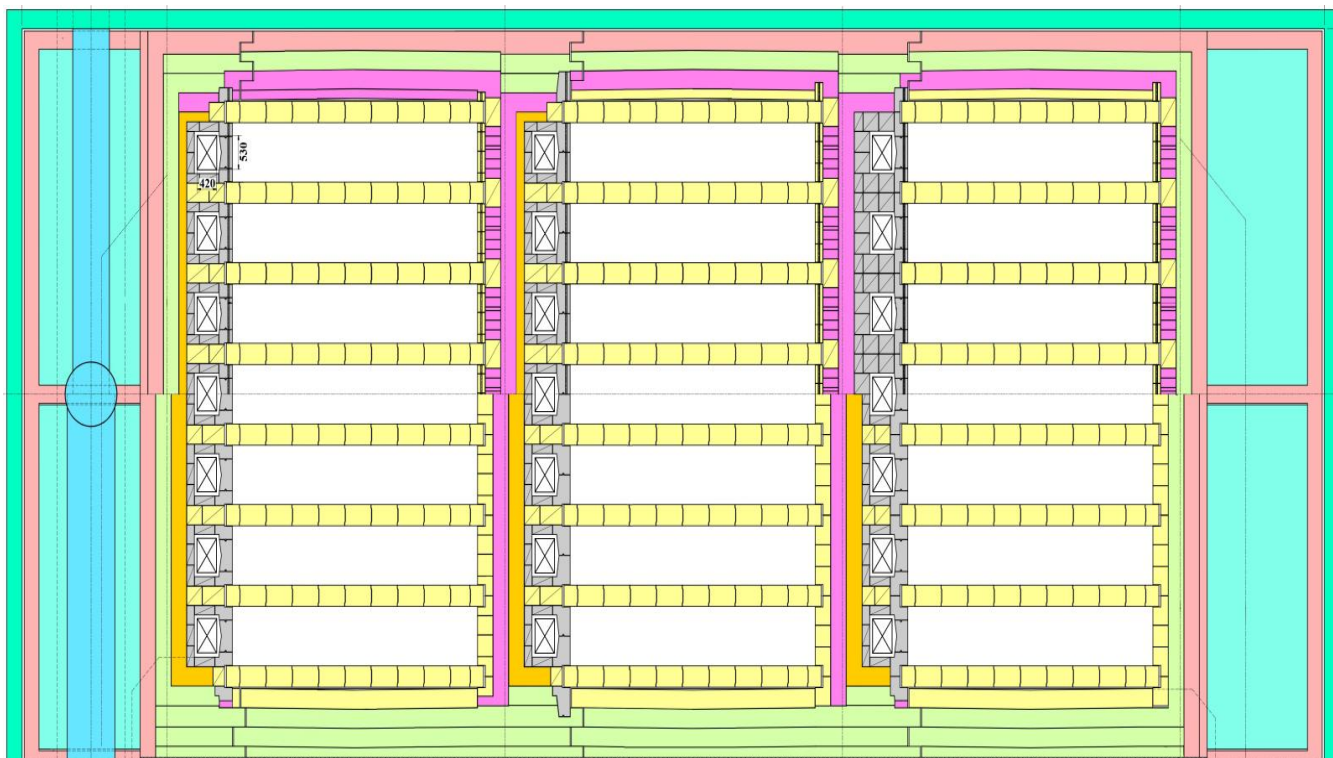


Рисунок 6.35 – Вигляд зверху камер печі Рідгамера з встановленими контейнерами з каталізатором у вогневих каналах, закріплених на хрестоподібних металевих перекладинах

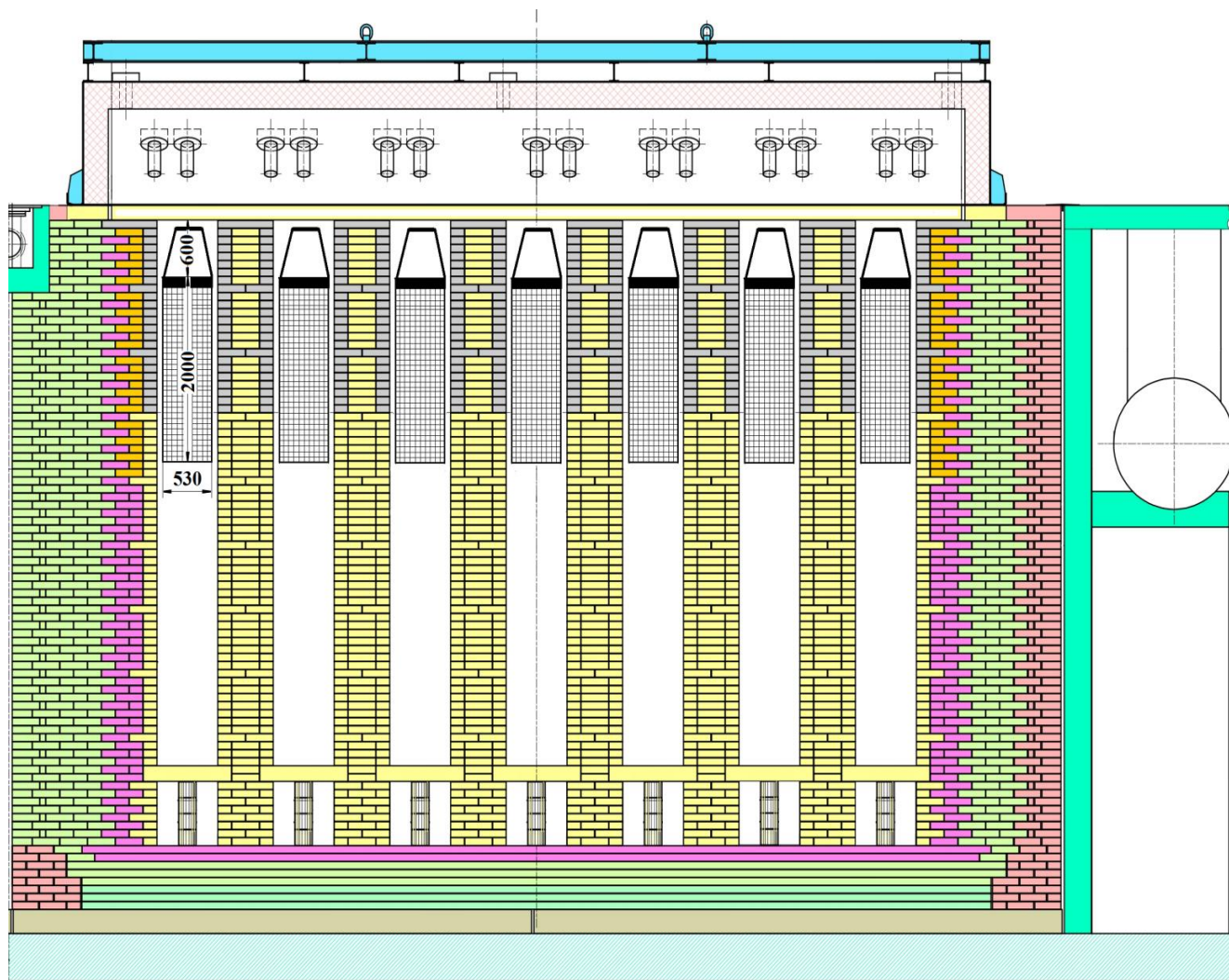


Рисунок 6.36 – Вигляд збоку камери печі Рідгамера з встановленими контейнерами з каталізатором у вогневих каналах

заглибленням 600 мм з технологічних міркувань функціонування печі протягом усієї кампанії випалювання електродів. Контейнери виконуються з дротової сітки з нержавіючої сталі марки AISI304, що використовується для очищення високотемпературних димових газів у металургійній промисловості за ТУ 25.93.13-001-15878725-2018 «Сітки плетені металеві спеціального призначення» з діаметром дроту 0,9 мм та розміром чарунки 2,8 x 2,8 мм. Контейнери кріпляться на дротяних ручках, що міцно утримуються на хрестоподібних металевих перекладах.

Отже, в результаті проведення розрахунків каталітичного реактора окислення монооксиду вуглецю можна зробити висновок про доцільність конструктивного рішення розташування контейнерів з діоксидмарганцевим каталізатором на основі

цеоліту у вогневих каналах камер печей випалювання Рідгамера, що забезпечує технологічно прийнятну швидкість руху газового потоку з гідравлічним опором близько 0,3 атм.

#### **6.4 Розробка науково-технічних рішень окиснення монооксиду вуглецю шляхом застосування газобетону, модифікованого оксидами $\text{Mn}^{4+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$**

Розроблене науково-технічне рішення з використання контейнерів з каталізатором безпосередньо в камерах печі випалювання не вимагає значних капітальних витрат на переоснащення виробництва та будівництво окремих споруд каталітичного газоочищення. Проте облаштування контейнерів та заміна каталізатора після його відпрацювання буде вимагати підвищення терміну простою на підприємстві вуглеграфітового виробництва між кампаніями випалювання. Найбільш раціональним конструктивним рішенням є застосування газобетонних блоків з каталізатором, які швидко та зручно можуть бути розташовані безпосередньо на вуглецевому матеріалі пересипки «зелених» електродів в підсклепінному просторі камер печей випалювання Рідгамера.

##### **6.4.1 Ефективність каталітичного окиснення монооксиду вуглецю при застосуванні газобетону, модифікованого оксидами металів та їх сумішшю**

Як вже зазначалось в підрозділі 6.3.1, при дослідженні процесу окиснення CO в газовій суміші в порожньому реакторі в інтервалі температур 200–400 °C ступінь перетворення монооксиду вуглецю за відсутності каталізатора дорівнювала 0.

З наведених на рис. 6.37 температурних залежностей конверсії монооксиду вуглецю на досліджених каталізаторах на основі газобетону видно, що 100 %-ве окиснення монооксиду вуглецю досягається за температури 390 °C у разі використання суміші порошків каталізаторів 30 % CuO + 70 % MnO<sub>2</sub>, 40 % CuO + 60 % MnO<sub>2</sub>, 50 % Fe(Fe<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + 50 % MnO<sub>2</sub>; 50 % Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + 50 % MnO<sub>2</sub>. Як видно, у суміш всіх вказаних порошків входить оксид марганцю (IV), хоча застосування

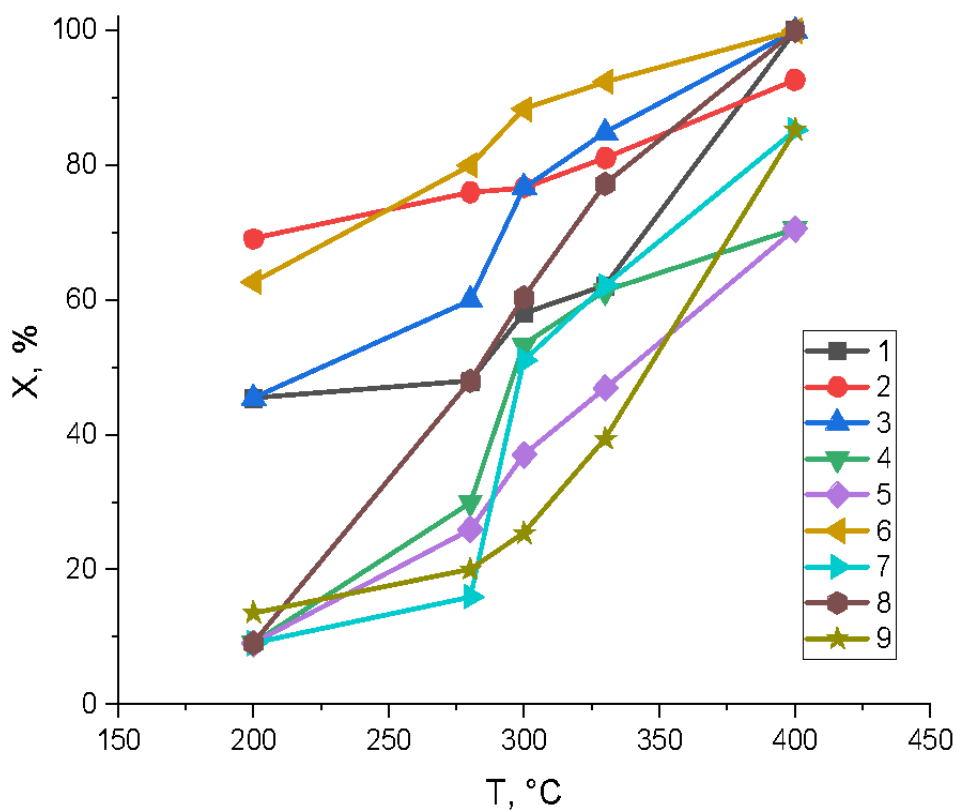


Рисунок 6.37 – Температурні залежності ступеня окиснення монооксиду вуглецю на каталізаторах на основі газобетону, модифікованого:

- 1 – 70 %  $\text{MnO}_2$ , 30 %  $\text{CuO}$ ;
- 2 –  $\text{MnO}_2$ ;
- 3 – 60 %  $\text{MnO}_2$ , 40 %  $\text{CuO}$ ;
- 4 –  $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$ ;
- 5 – 25 %  $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$ , 25 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 50 %  $\text{MnO}_2$ ;
- 6 – 50 %  $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$ , 50 %  $\text{MnO}_2$ ;
- 7 –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ;
- 8 – 50 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 50 %  $\text{MnO}_2$ ;
- 9 – 50 %  $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$ , 50 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

тільки порошку  $\text{MnO}_2$  гарантує 92,7 % перетворення  $\text{CO}$  в  $\text{CO}_2$ . Хоча при температурі 280 °C каталізатори на основі газобетону, модифікованого тільки  $\text{MnO}_2$  та сумішшю 50 %  $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$  + 50 %  $\text{MnO}_2$ , забезпечують найвищий ступінь окиснення серед всіх зазначених каталізаторів, що складає відповідно 76 та 80 %.

При використанні тільки магнетиту або фериту хрому при температурі 390 °C досягається відповідно 85,3-ва та 70,6 %-ва конверсія відповідно. При змішуванні магнетиту та фериту хрому в співвідношенні 1:1 ступінь окиснення сягає 85,2 %, проте конверсія в даному випадку СО значно знижується в порівнянні з магнетитом при температурі 330 °C майже в 2 рази. При додаванні діоксиду марганцю в суміш магнетиту та фериту хрому в співвідношенні 2:1:1 ступінь окиснення СО при температурі 330 °C зростає відповідно з 39,4 до 46,9 %, але при температурі 390 °C конверсія монооксиду вуглецю проходить як в випадку фериту хрому.

Таким чином, виходячи з отриманих результатів, можна підсумувати, що при температурі 200–300 °C найвища ефективність каталітичного окиснення забезпечується при застосуванні тільки  $\text{MnO}_2$  та суміші 50 %  $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$  + 50 %  $\text{MnO}_2$ . При температурі 300–400 °C найкращими каталітичними властивостями характеризується суміш фериту хрому та діоксиду марганцю, гопкаліт 40:60 і суміш магнетиту та діоксиду марганцю.

#### **6.4.2 Механічні характеристики зразків газобетонних каталізаторів**

Дослідження механічних характеристик газобетону, модифікованого феритом хрому та магнетитом в суміші з діоксидом марганцю або без, показало задовільні результати (табл. 6.9). При 100 г порошку на 1  $\text{дм}^3$  газобетонної маси зниження міцності отриманих з них кубиків складало 1,67–10,33 %. При додаванні хром-феритного каталізатора спостерігалось навіть збільшення міцності на 6,33 %.

Цікавим виявився факт, що при додаванні тільки діоксиду марганцю або гопкаліту відбувається значне зниження міцності зразків каталізатора, в той же час при додаванні суміші фериту хрому та  $\text{MnO}_2$  у газобетон спостерігається суттєве покращення його механічних властивостей (рис. 6.38).

Таким чином, додавання в газобетон порошку феритного каталізатора в суміші або без діоксиду марганцю критично на властивості виробів не впливає, тобто вироби в процесі тривалої експлуатації на електродному виробництві не будуть піддаватись руйнуванню.



Таблиця 6.9 – Залежність міцності на стиск отриманих газобетонних кубиків від хімічного складу порошку каталізатора

№ порошку каталізатора	Хімічний склад порошку каталізатора	Міцність кубиків, МПа
Без каталізатора	-	3,00
1	$\text{MnO}_2$	1,31
2	70 % $\text{MnO}_2$ , 30 % $\text{CuO}$	1,22
3	60 % $\text{MnO}_2$ , 40 % $\text{CuO}$	1,33
4	$\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$	3,19
5	50 % $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$ , 50 % $\text{MnO}_2$	3,27
6	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	2,95
7	50 % $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 50 % $\text{MnO}_2$	2,88
8	50 % $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$ , 50 % $\text{Fe}_3\text{O}_4$	2,69
9	25 % $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$ , 25 % $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 50 % $\text{MnO}_2$	2,16



Рисунок 6.38 – Зовнішній вигляд отриманого газобетонного кубу при додаванні порошку 50 %  $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$ , 50 %  $\text{MnO}_2$

### 6.4.3 Структурні параметри поверхні зразків термообробленого та термонеобробленого модифікованого газобетону

Дослідження пористих властивостей одержаних каталізаторів показало (рис. 6.39–6.41), що ізотерми адсорбції, отримані для термооброблених та термонеоброблених зразків газобетону, модифікованих порошком фериту хрому, магнетиту та діоксиду марганцю, відносяться до ізотерм IV типу. Ізотерми такого типу мають початкову ділянку, схожу з II типом ізотерми, що свідчить про проходження полімолекулярної адсорбції, і ділянку, що вказує на наявність капілярної конденсації в мезопорах [327, 377]. Підтвердженням капілярної конденсації та наявності мікропор є неспівпадіння ізотерм адсорбції (нижня гілка) і десорбції (верхня гілка) в області відносних тисків від 0,55 до 0,995. Таким чином, ізотерми IV типу притаманні мезопористим адсорбентам, що підтверджується результатами розрахунку параметрів пористої структури модифікованого газобетону, приведеними в таблиці 6.10.

Як видно з табл. 6.10, термооброблений та термонеоброблений газобетон,

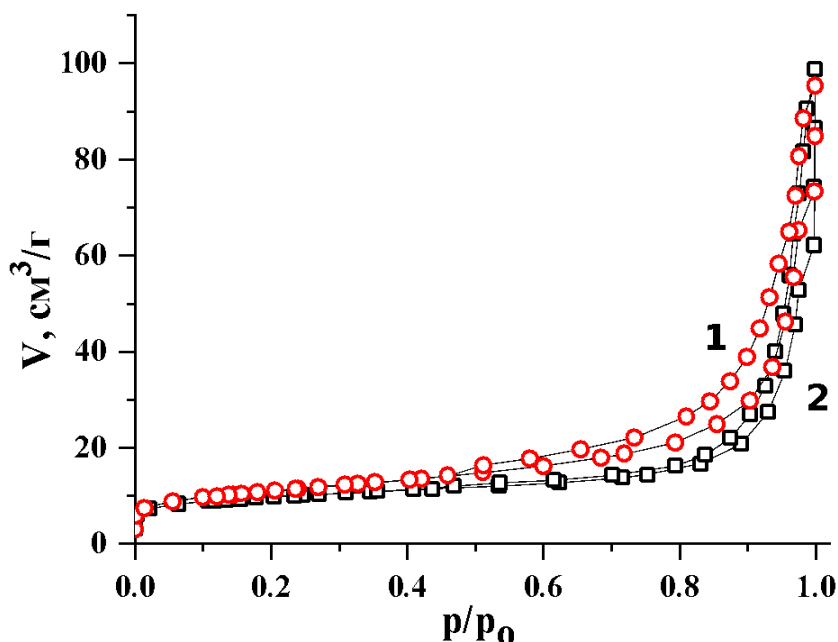


Рисунок 6.39 – Ізотерми адсорбції та десорбції азоту на зразках непрожареного (1) та прожареного (2) газобетону, модифікованого феритом хрому



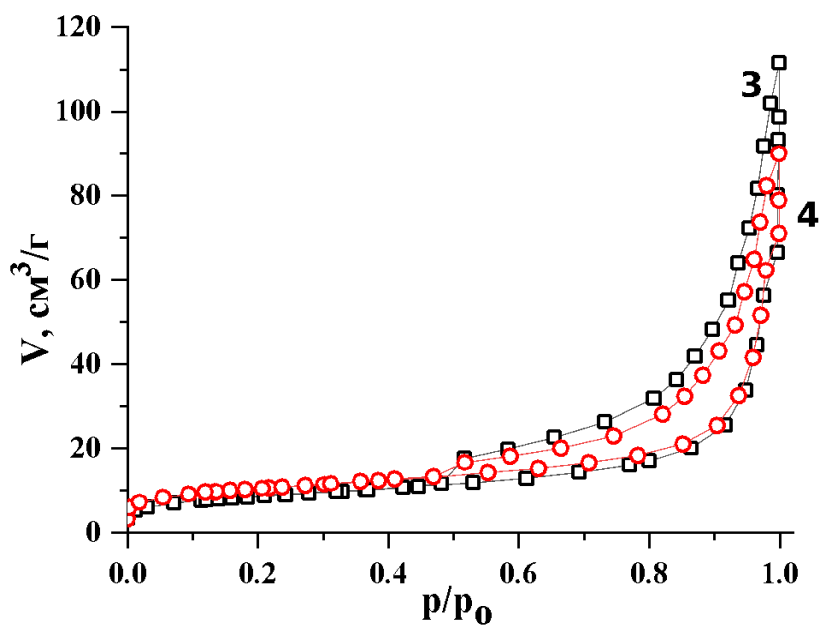


Рисунок 6.40 – Ізотерми адсорбції та десорбції азоту на зразках непрожареного (3) та прожареного (4) газобетону, модифікованого магнетитом

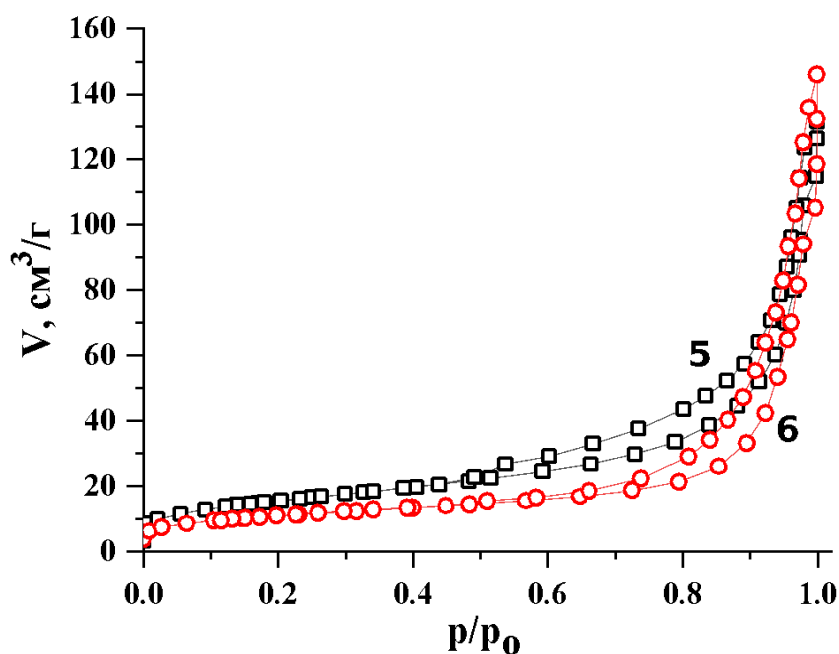


Рисунок 6.41 – Ізотерми адсорбції та десорбції азоту на зразках непрожареного (5) та прожареного (6) газобетону, модифікованого діоксидом марганцю

модифікований магнетитом, та термонеоброблений газобетон, модифікований феритом хрому, мають приблизно однаковий незначний вміст мікропор, що складає 5,22–5,85 %. В той же час термооброблений газобетон, модифікований феритом

Таблиця 6.10 – Структурні параметри зразків модифікованого (термообробленого та термонеобробленого) газобетону, отримані з використанням сорбтометра

Sorptomatic 1990 (Італія)

№	Зразок	Питома поверхня S, м <sup>2</sup> /г (метод ВЕТ)	Питома поверхня моно- молеку- лярного шару, м <sup>2</sup> /г	Загаль- ний об'єм пор V <sub>Σ</sub> , см <sup>3</sup> /г	Об'єм мікро- пор V <sub>μ</sub> , см <sup>3</sup> /г	Вміст мікро- пор *V <sub>μ</sub> %, %	Розподіл пор за розміром, нм	
							ВН dV (r), нм	
							г мікропор	г мезопор
1	Термонеоброблений газобетон, модифікований феритом хрому	39,312	15,947	0,1020	0,0057	5,58	3,92	28,97
2	Термооброблений газобетон, модифікований феритом хрому	34,795	10,916	0,082	0,0095	11,58	1,65	46,81
3	Термонеоброблений газобетон, модифікований магнетитом	31,258	14,145	0,0881	0,0046	5,22	4,05	25,40
4	Термооброблений газобетон, модифікований магнетитом	37,892	15,390	0,1282	0,0075	5,85	4,00	27,14
5	Термонеоброблений газобетон, модифікований діоксидом марганцю	55,971	27,488	0,1638	0,0052	3,17	4,20	26,61
6	Термооброблений газобетон, модифікований діоксидом марганцю	39,927	19,012	0,1436	0,0076	5,29	14,35	34,47

$$*V_{\mu\%} = (V_{\mu}/V_{\Sigma}) \cdot 100 \%$$

хрому, відрізняється в 2 рази більшим вмістом мікропор. Даний факт можна пояснити тим, що синтезований магнетит методом водної конденсації має більш упорядочену кристалічну структуру, ніж ферит хрому. Навіть в випадку оптимального

співвідношення  $[\text{Cr}^{6+}]/[\text{Fe}^{2+}]=1/15$  [2] можливо утворення аморфної фази гідроксиду заліза навколо кристалічних частинок фериту хрому з високим вмістом гідратованої води, яка не випарувалась навіть у результаті термообробки в автоклаві при температурі 190 °С протягом 10 годин. Зменшення в даному випадку майже в 2,5 рази розміру мікропор свідчить про утворення більш упорядкованої кристалічної структури фериту хрому при дії підвищеної температури, що також підтверджується деяким зниженням питомої поверхні зразку газобетону, модифікованого феритом хрому.

У випадку діоксиду марганцю спостерігається значне збільшення розміру мікропор, що в 8,7 рази вище, ніж у фериту хрому. Даний результат може бути поясненням щодо погіршення механічних характеристик, а саме, міцності на стиск, отриманих каталізаторів.

#### **6.4.4 Конструктивне рішення щодо розташування каталітичних газобетонних блоків для окиснення СО**

Використання газобетону для фіксації каталізаторів конверсії СО дозволяє суттєво спростити саму конструкцію системи знешкодження монооксиду вуглецю, в порівнянні, наприклад, з пропозицією розміщення ємкості з каталізатором печак випалювання електродної продукції у вогневих каналах камер, що підігріваються димовими газами (підрозділ 6.3.9).

Для ефективного вирішення проблеми викидів монооксиду вуглецю електродного виробництва економічно доцільно використовувати газобетонні блоки відповідно ДСТУ Б.В.2.7-137-2008 промислового виробництва, що виробляються розмірами 600×200×100 мм з класом бетону по міцності В 2,5 щільністю 400 кг/м<sup>3</sup>. В даному випадку при виготовленні із газобетону блоків з каталізатором їх можна викладати безпосередньо на термоантрацитну пересипку «зелених» заготовок у печах випалювання електродної продукції (рис. 6.42–6.44).

Як видно з рис. 6.42–6.44, бетонні блоки прилягають одне до одного на відстані 10 мм, при цьому наявність достатньої кількості отворів у блоках квадратної або колоподібної форми забезпечує необхідний для проходження технологічного процесу

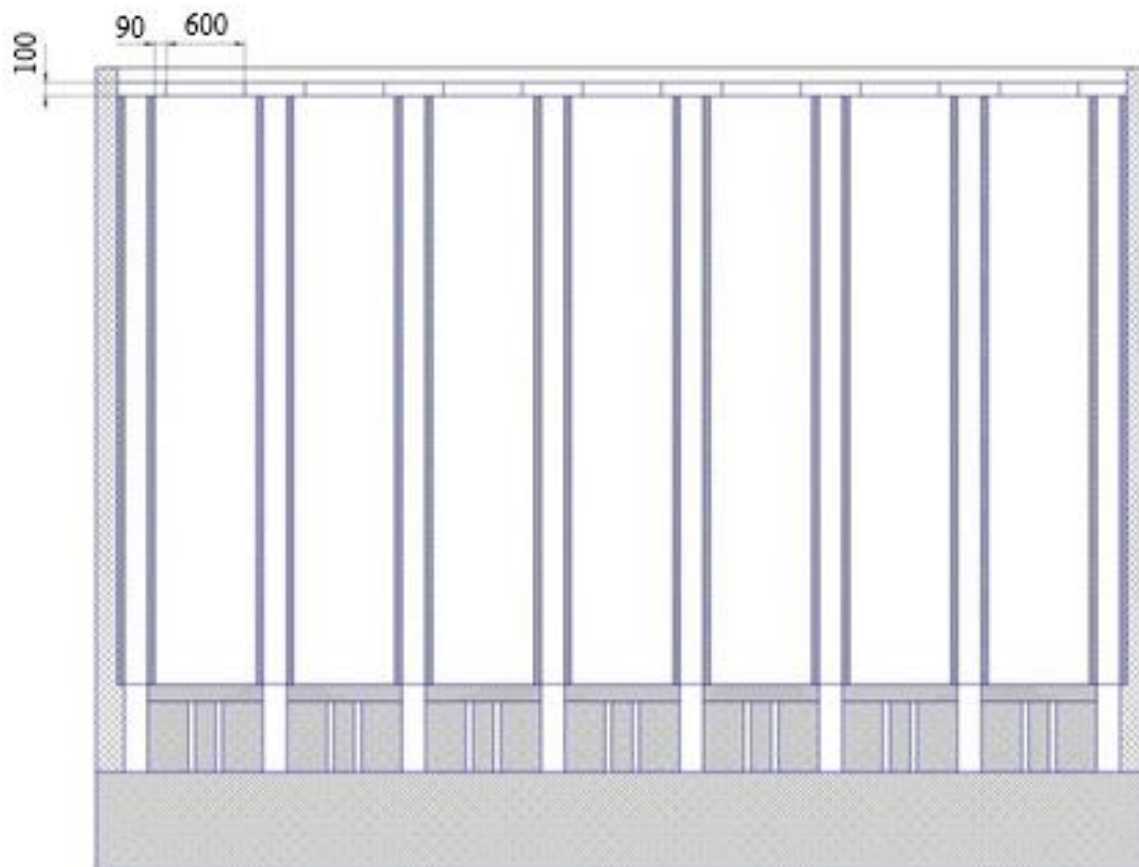


Рисунок 6.42 – Розміщення газобетонних блоків з каталізатором безпосередньо на поверхні пересипки електродних заготовок в печах випалювання (вигляд спереду)

випалювання рух газової суміші всередині камери. Блоки можуть бути виконані як з 4-ма отворами розміром  $66 \times 66$  мм (рис. 6.45) та діаметром 90 мм (рис. 6.46), так і з 14 отворами розміром  $40 \times 40$  мм (рис. 6.47) та діаметром 55 мм (рис. 6.48). У випадку використання блоків з 4-ма отворами забезпечується більша міцність газобетонних блоків у період експлуатації, з 14-ма отворами – збільшення питомої поверхні контакту каталізатора з димовими газами, що містять СО. Крім того, колоподібні отвори в газоблоках можна легко зробити за допомогою перфоратора. У разі квадратних отворів процес буде ускладнений за рахунок необхідності використання спеціальних форм або сабельної пили з обмеженою довжиною ріжучої частини.

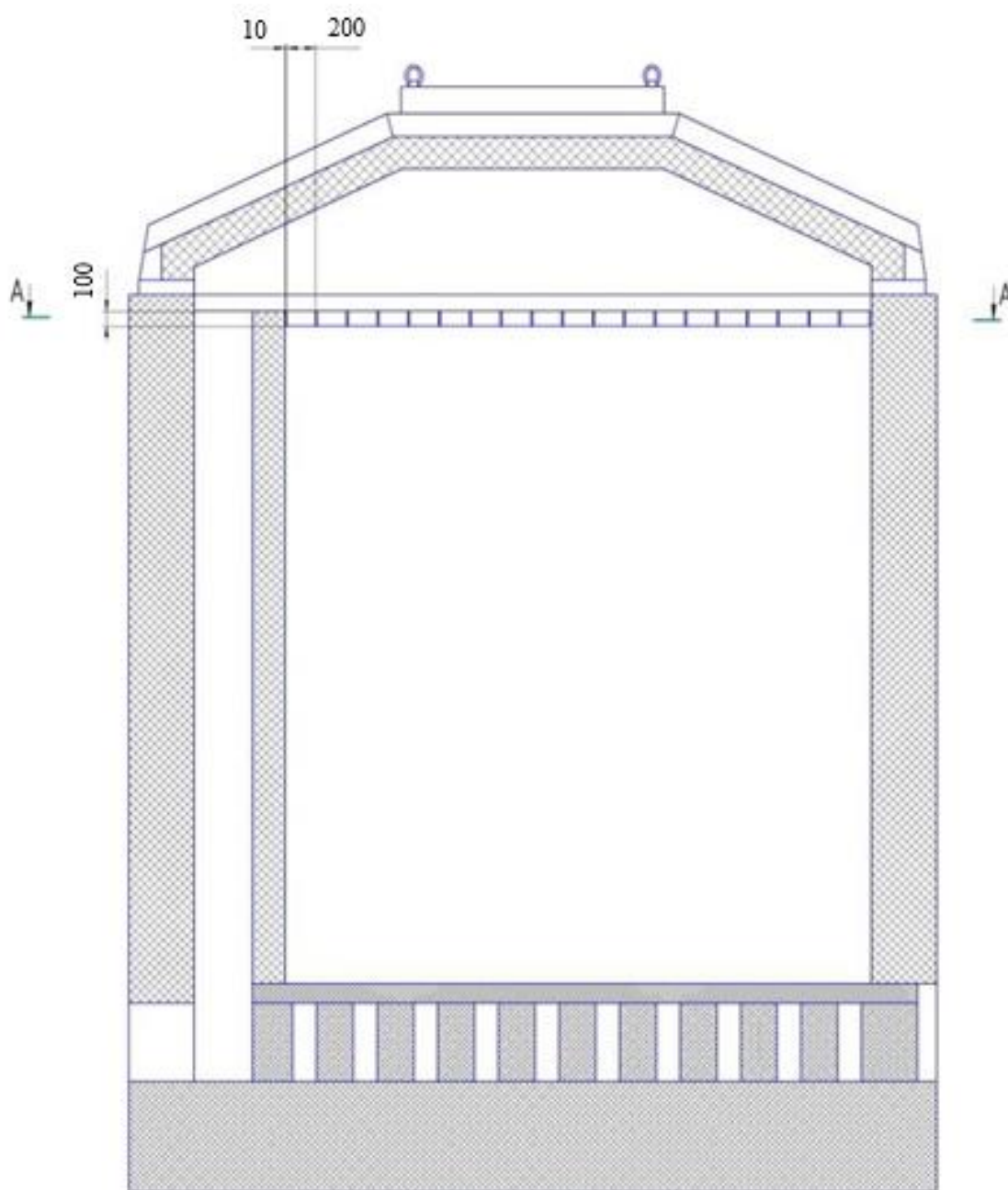


Рисунок 6.43 – Розміщення газобетонних блоків з каталізатором безпосередньо на поверхні пересипки електродних заготовок в печах випалювання (вигляд збоку)

У Додатку Б приведено креслення газобетонних блоків з 4-ма та 14-ма квадратними та колодоподібними отворами (рис. Б.1-Б.4).

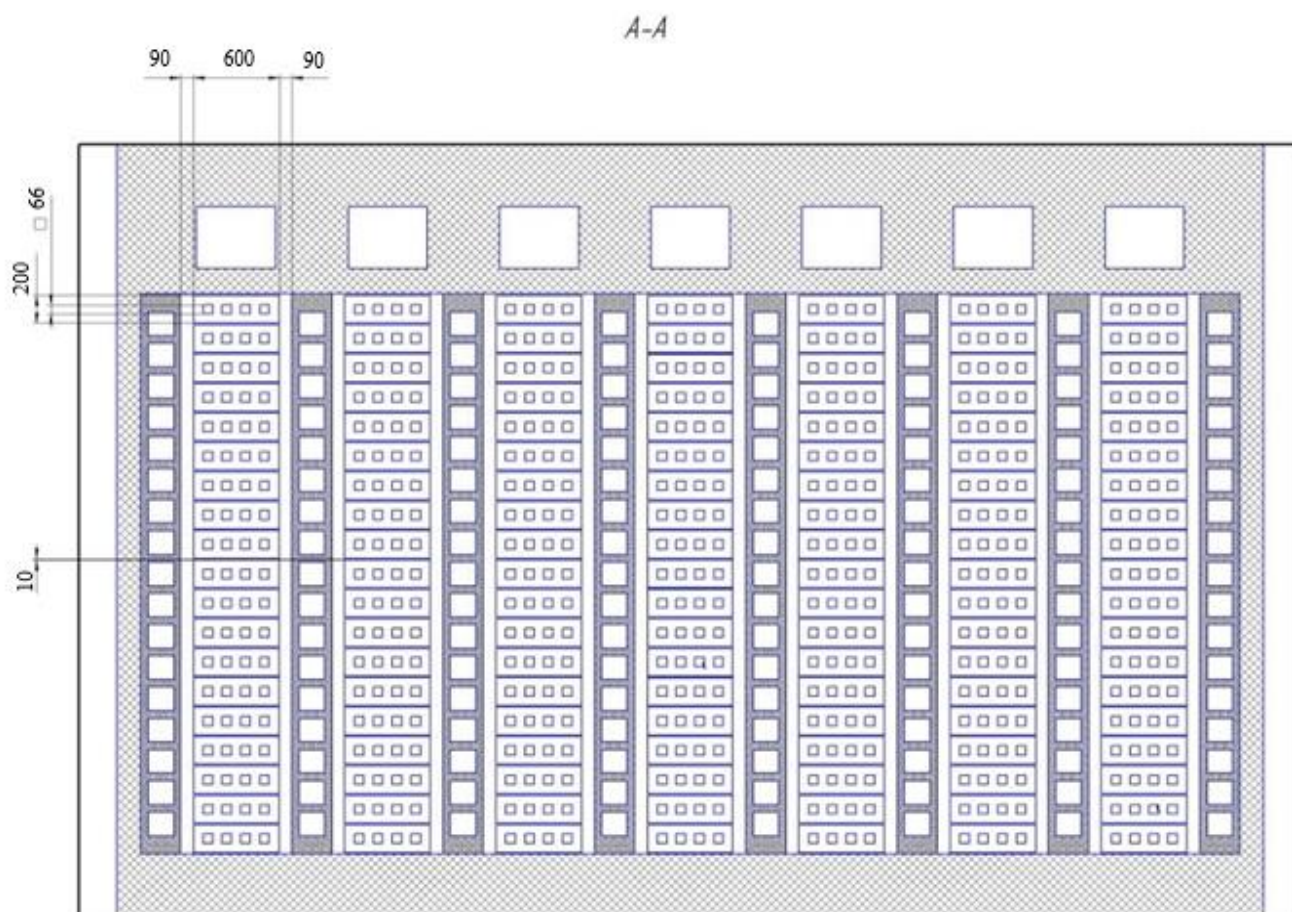


Рисунок 6.44 – Розміщення газобетонних блоків з каталізатором безпосередньо на поверхні пересипки електродних заготовок у печах випалювання (вигляд зверху)

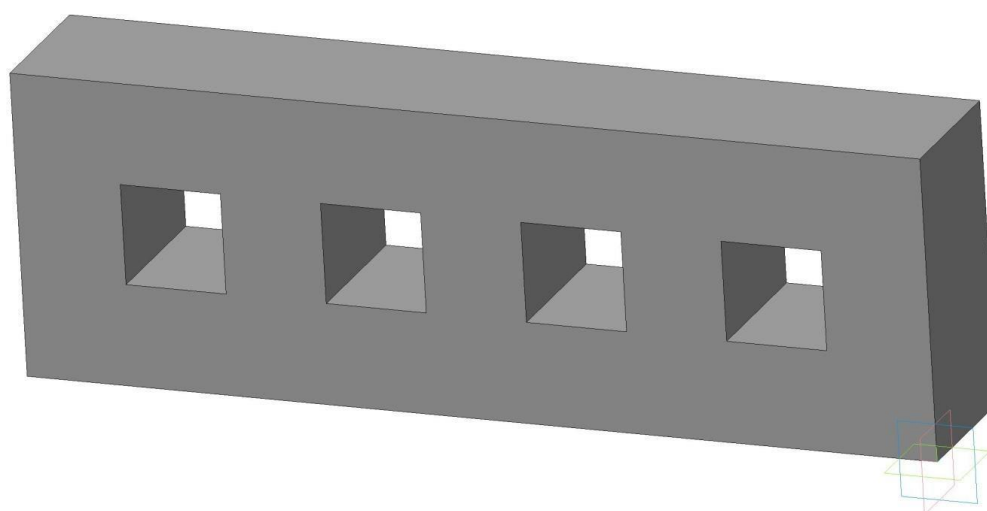


Рисунок 6.45 – Газобетонний блок з квадратними отворами розміром 66×66 мм

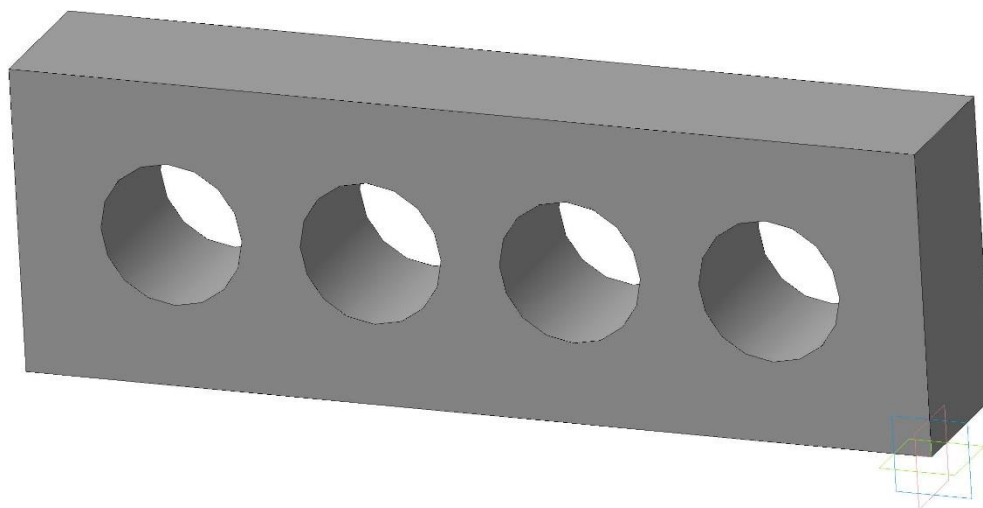


Рисунок 6.46 – Газобетонний блок з колоподібними отворами діаметром 90 мм

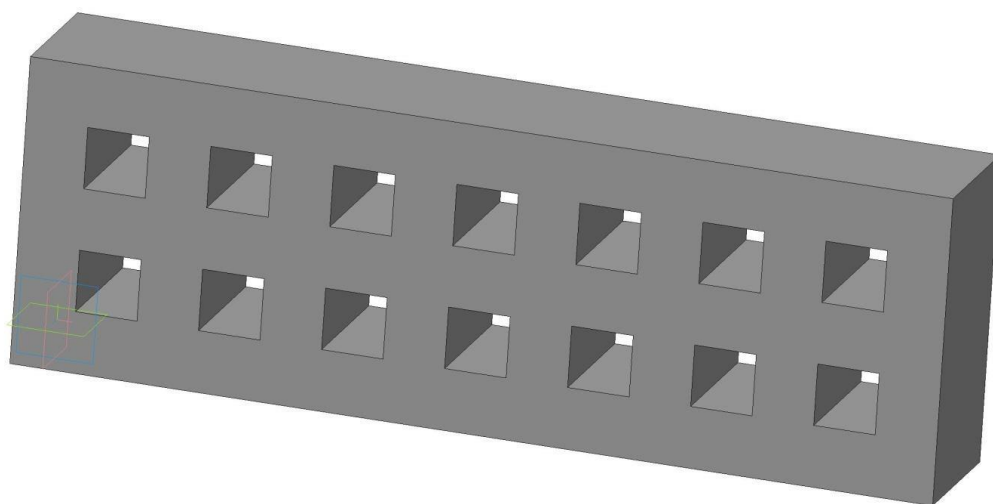


Рисунок 6.47 – Газобетонний блок з квадратними отворами розміром 40×40 мм

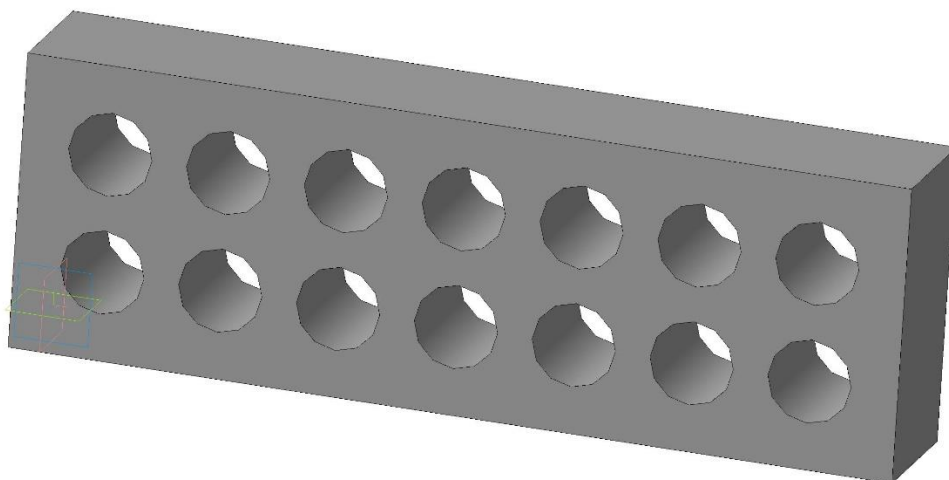


Рисунок 6.48 – Газобетонний блок з колоподібними отворами діаметром 55 мм



## **6.5 Ефективність каталітичного окиснення летких смолистих речовин при застосуванні окисдно-металевих каталізаторів на основі цеоліту та газобетону**

Досить показовими в процесі дослідження окиснювальних властивостей окисдно-металевих каталізаторів на основі цеоліту та газобетону по відношенню до монооксиду вуглецю є їх одночасна здатність до окиснення летких смолистих речовин, що виділяються, в основному, крім цеху формування «зелених» електродів та пекових складських приміщень, у процесі випалювання електродних заготовок [34], та є досить токсичними речовинами, що містять у своєму складі бензапірен у кількості 0,8–2 % [378]. Якщо врахувати, що в середньому підприємство електродного виробництва виділяє 60–80 кг бензапірену за добу, то стає зрозумілим необхідність використання ефективних каталізаторів для знешкодження смолистих речовин. Як показали дослідження, діоксидмарганцевий каталізатор на основі газобетону має вищу окиснювальну здатність по відношенню до летких смолистих речовин порівняно з  $\text{MnO}_2$ -каталізатором на основі цеоліту (табл. 6.11). Даний факт можна умотивувати тим, що кількість доступних активних каталітичних центрів у каталізаторі на основі газобетону вища за рахунок більшого вмісту діоксиду марганцю в його структурі. А саме, вміст  $\text{MnO}_2$  у сухій речовині термонеобробленого цеоліту, як показано в підрозділі 6.3.6, складає 18 г/кг, в той же час при виробництві газобетонних блоків кількість діоксиду марганцю становить 27 г/кг при врахуванні фізико-хімічних показників газобетону (підрозділи 2.4, 6.4.4), зважаючи на вспучування залитої газобетонної маси на 2/3 або 3/4 висоти форми. Окремо хочеться відзначити, що була помічена кореляція між результатами досліджень по окисненню СО та смолистих речовин з використанням каталізаторів на основі газобетону (рис. 6.37, табл. 6.11). При нагріванні в однаковому темпі та інтервалі температур була відзначена тотожня найвища ефективність окиснення при температурі 400 °С для суміші фериту хрому та діоксиду марганцю в співвідношенні 1:1, гопкаліту (60 %  $\text{MnO}_2$ , 40 %  $\text{CuO}$ ), а також діоксиду марганцю, що складають відповідно 96,23 %, 92,14 % та 91,19 %. При використанні суміші магнетиту та діоксиду марганцю також було досягнуто високих результатів по окисненню смолистих речовин, що цілком



Таблиця 6.11 – Ступінь окиснення летких смолистих речовин при застосуванні окисдно-металевих каталізаторів на основі цеоліту та газобетону

Каталізатор	$M_{\text{вловл.}}$ Г	$M_{\text{вловл.+смол.}}$ Г	$m_{\text{смол.хол.}}$ $m_{\text{смол.}}$ , Г	$X_{\text{смол.}}$ %
Без каталізатора	290,22	293,40	3,18	-
$\text{MnO}_2$ на основі цеоліту	290,22	290,55	0,33	89,62
$\text{MnO}_2$ на основі газобетону	290,22	290,50	0,28	91,19
$\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$ на основі газобетону	290,22	291,00	0,78	75,47
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ на основі газобетону	290,22	290,70	0,48	84,91
50 % $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 50 % $\text{MnO}_2$ на основі газобетону	290,22	290,53	0,31	90,25
60 % $\text{MnO}_2$ , 40 % $\text{CuO}$ на основі газобетону	290,22	290,47	0,25	92,14
70 % $\text{MnO}_2$ , 30 % $\text{CuO}$ на основі газобетону	290,22	290,51	0,29	90,88
50 % $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$ , 50 % $\text{MnO}_2$ на основі газобетону	290,22	290,34	0,12	96,23
50 % $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$ , 50 % $\text{Fe}_3\text{O}_4$ на основі газобетону	290,22	291,11	0,89	72,01
25 % $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$ , 25 % $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 50 % $\text{MnO}_2$ на основі газобетону	290,22	291,15	0,93	70,75

підтверджує можливість використання феритного шламу для виробництва каталізаторів знешкодження токсичних викидів підприємств електродного виробництва.

Результати застосування суміші фериту хрому та діоксиду марганцю в співвідношенні 1:1 у складі газобетону можна оцінити з рис. 6.49, де наглядно проілюстровано кількість уловлених смолистих речовин без застосування (рис. 6.49, а) та при застосуванні каталізатора (рис. 6.49, б).



Рисунок 6.49 – Кількість уловлених смолистих речовин в охолоджену вловлювачі після термокамери без (а) та при (б) застосуванні каталізатора – суміші фериту хрому та діоксиду марганцю в співвідношенні 1:1 у складі газобетону

Перевагою застосування блочних оксидно-металевих газобетонних каталізаторів поряд зі зручністю встановлення є також довготривалий термін їх використання, що пов'язаний з низьким ступенем закоксування та налипання смолистих речовин у період експлуатації. Крім того, по завершенню їх експлуатації можливо використання відпрацьованих блоків для виробництва будівельних конструкцій на підприємствах електродної промисловості в якості вторинного щебеню як заповнювача для бетонів, що призведе до зниження матеріальних витрат на виробництві, а також збереження природних ресурсів [379].

## Висновки до Розділу 6

1. Показано, що при нанесенні на пересипку діоксиду марганцю з вмістом  $\text{MnO}_2$  1,5 % значно зростає швидкість процесу окиснення монооксиду вуглецю до діоксиду вуглецю, при цьому концентрація монооксиду вуглецю в газовій суміші була нижчою  $70 \text{ мг/м}^3$  при температурі до  $520^\circ\text{C}$ . При виконанні розрахунку рівня приземних концентрацій монооксиду вуглецю в атмосферному повітрі після впровадження у виробництво розробленого технічного рішення щодо застосування пересипки, модифікованої 5 %-м розчином перманганату калію, було встановлено дотримання санітарно-гігієнічних норм та нормативів на викиди згідно Наказу Міністерства охорони навколишнього природного середовища України від 27.06.2006 № 309.

2. Одержано дешевий каталізатор знешкодження монооксиду вуглецю на основі частинок магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , отриманого методом хімічної конденсації. Для регулювання властивостей часток використовували метод нарощування, процес заморожування-розморожування та зміну співвідношення компонентів у початкових розчинах. Особливістю даного матеріалу є значні його запаси в земній корі та можливість отримання з відходів виробництва. Використання в якості сировини відпрацьованих залізомістких електролітів та травильних розчинів дозволить одночасно вирішувати складну екологічну проблему їх знешкодження. Інертність та стійкість магнетиту в довкіллі не створює проблем з його утилізацією після використання.

3. Розроблено оксидно-марганцевий каталізатор на основі природного цеоліту-кліноптилоліту Сокирницького родовища. Враховуючи його дешевизну, доступність, розповсюдженість в Україні, високі експлуатаційні характеристики та екологічну безпечність, рекомендовано його широке використання для очищення димових газів промислових виробництв від монооксиду вуглецю. При використанні оксидно-марганцевого каталізатора на основі цеоліту забезпечується ступінь окиснення  $\text{CO}$  при  $400^\circ\text{C}$  на рівні 92,8 %, при цьому після впровадження у вуглеграфітове виробництво розробленого каталізатора будуть дотримані вимоги щодо нормативу на викиди монооксиду вуглецю з димовими газами. Розроблений

каталізатор запропоновано розміщувати в контейнерах у вогневих каналах камер, що підігріваються димовими газами, багатокамерних печей випалювання електродних заготовок, що є інноваційним технічним рішенням проблеми очистки димових газів від монооксиду вуглецю.

4. Визначено, що кінетика процесу окиснення монооксиду вуглецю киснем повітря на окисдно-марганцевому каталізаторі на основі цеоліту описується рівнянням першого порядку. Розраховано кінетичні параметри процесу – ефективну та істинну константи швидкості і енергію активації. Використовуючи критеріальні залежності у вигляді критерію Карберрі, показано, що реакція окиснення монооксиду вуглецю киснем повітря не лімітується дифузією CO з газового потоку до зовнішньої поверхні каталізатора. Визначено, що транспорт молекул монооксиду вуглецю всередині гранул каталізатора протікає в кнудсеновському режимі.

5. Одержано каталізатор на основі газобетону, модифікованого сумішшю порошків фериту хрому та магнетиту в сукупності з діоксидом марганцю. Встановлено, що при витраті 100 г порошку каталізатора на 1 дм<sup>3</sup> типової суміші для отримання газобетону та отримання блоків модифікованого газобетону за традиційною технологією їх ефективність складає 100 % при 400 °С. При цьому за міцністними властивостями зразки газобетону мало відрізняються від стандартних, а в окремих випадках навіть перевищують їх. Запропонований спосіб фіксації частинок каталізатора в блоках газобетону дозволяє будувати принципово нові схеми знешкодження монооксиду вуглецю при розміщенні модифікованих блоків безпосередньо на завантаженні електродної продукції, що суттєво спрощує процес конверсії та систему управління ним.

6. Показано високу ефективність застосування каталізаторів на основі цеоліту та газобетону при окисненні летких смолистих речовин. Визначено, що діоксидмарганцевий каталізатор на основі газобетону має вищу окиснювальну здатність порівняно з MnO<sub>2</sub>-каталізатором на основі цеоліту. Даний факт можна умотивувати тим, що кількість доступних активних каталітичних центрів у каталізаторі на основі газобетону вище за рахунок того, що вміст MnO<sub>2</sub> в цеоліті складає 18 г/кг, в той же час при виробництві газобетонних блоків кількість діоксиду

марганцю становить 27 г/кг. Перевагою застосування блочних оксидно-металевих газобетонних каталізаторів поряд зі зручністю встановлення є також довготривалий термін їх експлуатації, по завершенню якого можливо використання відпрацьованих блоків для виробництва будівельних конструкцій на підприємствах електродної промисловості в якості вторинного щебеню як заповнювача для бетонів, що призведе до зниження матеріальних затрат на виробництві, а також збереження природних ресурсів.

## РОЗДІЛ 7

### ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ ГАЗИФІКАЦІЇ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ У БАРАБАНІ-ОХОЛОДЖУВАЧІ ОБЕРТОВОЇ ПЕЧІ

Для проведення аналізу доцільності застосування діючого обладнання обертових печей з прожарювання вуглецевих матеріалів для одержання синтез-газу з використанням відходів виробництва у вигляді пилової фракції термообробленого нафтового коксу або антрациту необхідно:

- сформулювати математичну модель процесу газифікації частинок вуглецевого матеріалу в континуально-дискретній постановці з використанням глобальних реакцій зазначеного процесу;
- розробити числову модель процесу газифікації сипкого вуглецевого матеріалу в барабані-охолоджувачі обертової печі у вісесиметричному формулюванні;
- обґрунтувати доцільність процесу газифікації вуглецевого наповнювача в барабані-охолоджувачі обертової печі та виконати верифікацію розробленої числової моделі.

#### 7.1 Математична модель задачі газифікації вуглецевого матеріалу в барабані-охолоджувачі обертової печі прожарювання

Математичне формулювання задачі газифікації вуглецевого матеріалу на базі DPM для суміші реагуючих газів із врахуванням турбулентного режиму течії, теплового випромінювання та взаємодії з дискретною твердою фазою включає систему рівнянь RANS, яка містить: рівняння збереження маси, збереження кількості руху, переносу компонентів хімічних реакцій, збереження енергії і два рівняння  $k$ – $\varepsilon$  моделі турбулентності для турбулентної кінетичної енергії та її дисипації [121]:

$$\left\{ \begin{aligned}
& \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\rho} \tilde{v}) = S_{pm}; \\
& \frac{\partial \bar{\rho} \tilde{v}}{\partial t} + (\bar{\rho} \tilde{v} \cdot \nabla) \tilde{v} = -\nabla \bar{p} + \nabla \cdot \bar{\tau}_{eff} + \bar{\rho} g + S_{pv}; \\
& \frac{\partial \bar{\rho} \tilde{Y}_k}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\rho} \tilde{v} \tilde{Y}_k) = \nabla \cdot \bar{J}_k + \bar{\omega}_k, \quad k = \overline{1, N}; \\
& \frac{\partial \bar{\rho} \tilde{h}}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\rho} \tilde{v} \tilde{h}) = \bar{\omega}_T + \nabla \cdot \bar{p} + \nabla \cdot \left( \bar{\lambda} \nabla T + \frac{\mu_t}{Sc_t} \nabla h \right) + \\
& + \overline{\bar{\tau}_{eff} : \nabla v} - \nabla \cdot \left( \rho \sum_{k=1}^N J_k h_k \right) + S_{rad} + S_{ph}; \\
& \frac{\partial (\bar{\rho} k)}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\rho} \tilde{v} k) = \nabla \cdot \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \nabla k \right] + \bar{\tau}_{eff} : \nabla \tilde{v} - \bar{\rho} \varepsilon; \\
& \frac{\partial (\bar{\rho} \varepsilon)}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\rho} \tilde{v} \varepsilon) = \nabla \cdot \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \nabla \varepsilon \right] + \\
& + C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} \left( \bar{\tau}_{eff} : \nabla \tilde{v} \right) - C_{\varepsilon 2} \bar{\rho} \frac{\varepsilon^2}{k}; \\
& \bar{p} = \bar{\rho} \frac{R}{W} \tilde{T},
\end{aligned} \right. \quad (7.1)$$

де  $\bar{\phantom{x}}$ ,  $\tilde{\phantom{x}}$  – означає, що величина осереднена за Reynolds і Favre, відповідно;

$\rho$  – густина, кг/м<sup>3</sup>;

$t$  – час, с;

$\nabla$  – оператор Гамільтона, м<sup>-1</sup>;

$\tilde{v}$  – вектор швидкості, м/с;

$\bar{p}$  – тиск, Па;

$\bar{\tau}_{eff} = (\mu + \mu_t) \left[ \nabla \tilde{v} + \tilde{v} \nabla - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \tilde{v}) I \right] - \frac{2}{3} \bar{\rho} k I$  – тензор ефективних напружень, Па;

$\mu$  – динамічна в'язкість, Па·с;

$\mu_t = \bar{\rho} C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon}$  – турбулентна в'язкість, Па·с;

$k$  – турбулентна кінетична енергія, Дж/кг;

$\varepsilon$  – швидкість дисипації турбулентної кінетичної енергії, Дж/(кг·с);

$I$  – одиничний тензор другого рангу;

$g$  – вектор прискорення вільного падіння, м/с<sup>2</sup>;

$\tilde{Y}_k$  – масова частка  $k$ -ї компоненти хімічної реакції;

$N$  – кількість компонент реакцій;

$\bar{J}_k = -\left(\bar{\rho}D_{m,k} + \frac{\mu_t}{Sc_t}\right) \nabla \tilde{Y}_k + D_{T,k} \frac{\nabla T}{T}$  – вектор дифузійного турбулентного потоку  $k$ -ї

компоненти,  $\text{кг}/(\text{м} \cdot \text{с})$ ;

$D_{m,k}$  – коефіцієнт масової дифузії  $k$ -ї компоненти суміші,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;

$Sc_t = \frac{\mu_t}{\rho D_t}$  – число Schmidt,  $D_t$  – коефіцієнт турбулентної дифузії,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;

$D_{T,k}$  – коефіцієнт теплової дифузії  $k$ -ї компоненти суміші,  $\text{кг}/\text{с}$ ;

$\bar{\omega}_k$  – джерело за рахунок середньої швидкості реакції  $k$  компоненти  $\left(\sum_{k=1}^N \bar{\omega}_k = 0\right)$ ,

$\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$ ;

$\tilde{h}_k = \int_{T_{ref,k}}^{\tilde{T}} c_{p,k} dT$  – явна ентальпія  $k$ -ї компоненти,  $\text{Дж}/\text{кг}$ ;

$T$  – абсолютна температура,  $\text{K}$ ;

$T_{ref,k}$  – абсолютна температура відліку,  $\text{K}$ ;

$c_p$  – масова ізобарна теплоємність,  $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$ ;

$\bar{\omega}_T = -\sum_{k=1}^N h_k^0(T_{ref,k}) \bar{\omega}_k$  – об'ємне джерело теплоти за рахунок горіння,  $\text{Вт}/\text{м}^3$ ;

$\lambda$  – коефіцієнт теплопровідності,  $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{K})$ ;

$(:)$  – оператор подвійного скалярного добутку;

$S_{pm}$ ,  $S_{pv}$ ,  $S_{ph}$  – джерельні члени, пов'язані з масою ( $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$ ), об'ємною силою ( $\text{Н}/\text{м}^3$ ) та ентальпією ( $\text{Вт}/\text{м}^3$ ) частинок твердої фази, відповідно;

$S_{\text{tad}}$  – джерельний член, пов'язаний з тепловим випромінюванням,  $\text{Вт}/\text{м}^3$ ;

$C_{\varepsilon 1}=1,44$ ;  $C_{\varepsilon 2}=1,92$ ;  $C_{\mu}=0,09$ ;  $\sigma_k=1,0$ ;  $\sigma_{\varepsilon}=1,3$  – коефіцієнти  $k$ - $\varepsilon$  моделі турбулентності.

Система рівнянь дискретної фази записується в Lagrange системі відліку (7.2) і включає два рівняння: збереження кількості руху та енергії. Траєкторії руху твердих частинок визначаються інтегруванням за псевдочасовими кроками рівняння балансу



сил, що діють на частинку. Рівнянням збереження енергії твердих частинок описується конвективний та радіаційний теплообмін між частинками і рідким середовищем, теплообмін під час хімічних реакцій, видалення летких та випаровування вологи [108, 121]:

$$\begin{cases} \frac{d\mathbf{u}_p}{dt} = F_D(\mathbf{u} - \mathbf{u}_p) + \frac{g(\rho_p - \rho)}{\rho_p} + F; \\ m_p c_p \frac{dT_p}{dt} = h A_p (T_\infty - T_p) + f_h \frac{dm_p}{dt} h_{reac} + \varepsilon_p A_p \sigma (\theta_R^4 - T_p^4), \end{cases} \quad (7.2)$$

де  $\mathbf{u}$  – вектор швидкості газового середовища, м/с;

$\mathbf{u}_p$  – вектор швидкості твердих частинок м/с;

$F_D(\mathbf{u} - \mathbf{u}_p)$  – сила опору, віднесена до маси частинки, м/с<sup>2</sup>;

$$F_D = \frac{18\mu C_D Re}{\rho_p d_p^2 24}, \text{ 1/с};$$

$\mu$  – динамічна в'язкість газового середовища, Па·с;

$C_D$  – безрозмірний коефіцієнт гідравлічного опору;

$\rho_p$  – густина твердих частинок; кг/м<sup>3</sup>;

$\rho$  – густина газового середовища; кг/м<sup>3</sup>;

$d_p$  – усереднений діаметр твердих частинок, м;

$Re = \frac{\rho d_p |\mathbf{u}_p - \mathbf{u}|}{\mu}$  – число Рейнольдса;

$F$  – масова сила, віднесена до маси частинки, м/с<sup>2</sup>;

$m_p$  – маса твердої частинки, кг;

$h$  – конвективний коефіцієнт теплообміну, Вт/(м<sup>2</sup>·К);

$A_p$  – площа поверхні частинки, м<sup>2</sup>;

$T_\infty$  – локальна абсолютна температура газового середовища, К;

$T_p$  – абсолютна температура твердої частинки, К;

$f_h$  – частка теплоти поверхневої реакції, що поглинається твердою частинкою;

$h_{reac}$  – теплота поверхневої реакції, Дж/кг;

$\sigma$  – стала Stefan-Boltzmann, Вт/(м<sup>2</sup>·К<sup>4</sup>);

$\varepsilon_p$  – ступінь чорноти частинки;

$\theta_R$  – радіаційна температура, К.

Зв'язок між континуальною фазою (сумішшю газів) і дискретною фазою (твердою частинкою) встановлюється за допомогою відстеження обміну масою, імпульсом та енергією [106]. Відповідні члени знаходяться в рівняннях системи (7.1).

Повна швидкість поверхневих реакцій на частинках твердої фази згідно з моделлю множинних поверхневих реакцій складається з об'ємної швидкості дифузної і кінетичної швидкості хімічної реакції. Для хімічних реакцій першого порядку повна швидкість  $i$ -ї реакції визначається за формулою [108]:

$$\frac{1}{R_i} = \frac{1}{R_{i,d}} + \frac{1}{R_{i,k}} \rightarrow R_i = \frac{R_{i,d} R_{i,k}}{R_{i,d} + R_{i,k}}, \quad (7.3)$$

де  $R_{i,d} = C_i \frac{[(T_p + T_\infty)/2]^{0.75}}{d_p} p_i$  – швидкість дифузії  $i$ -ї реакції, кг/(м<sup>2</sup>·с);

$C_i$  – коефіцієнт дифузії  $i$ -ї реакції, кг/(м<sup>2</sup>·с·К<sup>0.75</sup>·Па);

$p_i$  – парціальний тиск газового реагенту  $i$ -ї реакції, Па;

$R_{i,k}$  – явна кінетична швидкість  $i$ -ї реакції (рівняння Arrhenius з врахуванням тиску), кг/(м<sup>2</sup>·с);

$A_k$  – передекспоненціальний множник (стеричний фактор)  $i$ -ї реакції, кг/(м<sup>2</sup>·с·К <sup>$\beta$</sup> ·Па <sup>$m$</sup> );

$E_a$  – енергія активації, Дж/кмоль;

$R$  – універсальна газова стала, Дж/(кмоль·К).

Явна кінетична швидкість  $i$ -ї реакції визначається за формулою

$$R_{i,k} = A_i T_p^\beta \exp\left(-\frac{E_a}{RT_p}\right) \left(\frac{p_i}{10^5}\right)^m, \quad (7.4)$$

де  $\beta$ ,  $m$  – показники ступеня.

Швидкість витрати  $j$ -ї компоненти  $i$ -ї реакції на поверхні твердої частинки визначається за формулою [121]

$$\bar{R}_i = A_p \eta Y_j R_j, \quad (7.5)$$

де  $Y_j$  – масова частка поверхневих компонентів  $j$  у частинці;  $\eta$  – коефіцієнт ефективності.

У системі рівнянь (7.2) крім процесів спалювання та газифікації також можна враховувати випаровування вологи й видалення летких з частинок твердої фази [121].

Для опису взаємодії між кінетикою хімічних реакцій і турбулентністю потоків використовується модель кінцевої швидкості або вихрової дисипації за залежністю [106, 121]

$$R = \min[R_{ch}, R_{mix}(k, \varepsilon, X_R, X_P)], \quad (7.6)$$

де  $R_{ch}$  – швидкість хімічної реакції за законом Арреніуса;

$R_{mix}$  – швидкість турбулентного перемішування;

$k$  – турбулентна кінетична енергія;

$\varepsilon$  – швидкість дисипації турбулентної енергії;

$X_R$  – мольна концентрація реагенту реакції;

$X_P$  – мольна концентрація продукту реакції.

Для опису процесу газифікації частинок термообробленого нафтового коксу використовується чотири гетерогенні та дев'ять гомогенних реакцій [121]. Глобальні гетерогенні (поверхневі) реакції включають реакції згоряння напівкоксу, а також газифікації  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{H}_2$  [108, 121] (табл. 7.1). Глобальні гомогенні (об'ємні) реакції процесу газифікації наведено в табл. 7.2.

Таблиця 7.1 – Кінетичні коефіцієнти гетерогенних реакцій

№	Реакція	Порядок реакції	$A$	$E_a$ , Дж/кмоль	$m$	Посилання
1	$C_{<S>} + 0,5O_2 \rightarrow CO$	$[C_{<S>}]^0$ $[O_2]^1$ (1)	$300 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}^{0.65})$	$1,3 \cdot 10^8$	0,65	[108], [121]
			$4,54 \cdot 10^{-7} \text{ Па}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$1,105 \cdot 10^8$	0	[113]
			$8,71 \text{ м}/(\text{с} \cdot \text{К})$	$1,49 \cdot 10^8$	—	[105]
2	$C_{<S>} + CO_2 \rightarrow 2CO$	$[C_{<S>}]^0$ $[CO_2]^1$ (1)	$2224 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}^{0.6})$	$2,2 \cdot 10^8$	0,6	[108], [121]
			$3,92 \text{ Па}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$2,239 \cdot 10^8$	0	[113]
			$4,4 \text{ м}/(\text{с} \cdot \text{К})$	$1,62 \cdot 10^8$	—	[105]
3	$C_{<S>} + H_2O \rightarrow CO + H_2$	$[C_{<S>}]^0$ $[H_2O]^1$ (1)	$42,5 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}^{0.4})$	$1,42 \cdot 10^8$	0,4	[108], [121]
			$5,95 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$1,135 \cdot 10^8$	0	[113]
			$1,33 \text{ м}/(\text{с} \cdot \text{К})$	$1,47 \cdot 10^8$	—	[105]
4	$C_{<S>} + 2H_2 \rightarrow CH_4$	$[C_{<S>}]^0$ $[H_2]^1$ (1)	$1,62 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$	$1,5 \cdot 10^8$	1	[108], [121]
			$8,25 \cdot 10^{-9} \text{ Па}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$6,716 \cdot 10^7$	0	[113]
			$0,12 \text{ м}/(\text{с} \cdot \text{К})$	$1,49 \cdot 10^8$	—	[105]

Таблиця 7.2 – Кінетичні коефіцієнти гомогенних реакцій

№	Реакція	Порядок реакції	$A$	$E_a$ , Дж/кмоль	$\beta$	Поси- лання
1	$Vol + 1,706O_2 \rightarrow CO_2 + N_2 + 1,543H_2O$	(1,5)	$2,119 \cdot 10^{11}$ $(\text{м}^3/\text{кмоль})^{0,5} \text{ с}^{-1}$	$2,027 \cdot 10^8$	0	[121]
2	$CO + 0,5O_2 \rightarrow CO_2$	$[CO]^1 [O_2]^{0,25}$ $[H_2O]^{0,5}$ (1,75)	$2,239 \cdot 10^{12}$ $(\text{м}^3/\text{кмоль})^{0,75} \text{ с}^{-1}$	$1,7 \cdot 10^8$	0	[121]
		$[CO]^1 [O_2]^{0,25}$ $[H_2O]^{0,5}$ (1,75)	$2,239 \cdot 10^{12}$ $(\text{м}^3/\text{кмоль})^{0,75} \text{ с}^{-1}$	$1,674 \cdot 10^8$	0	[380]
		$[CO]^1 [O_2]^{0,25}$ $[H_2O]^{0,5}$ (1,75)	$2,239 \cdot 10^{12}$ $(\text{м}^3/\text{кмоль})^{0,75} \text{ с}^{-1}$	$1,674 \cdot 10^8$	0	[110]

Продовження таблиці 7.2

		$[\text{CO}]^1 [\text{O}_2]^{0,5}$ $[\text{H}_2\text{O}]^{0,5} (2)$	$1,3 \cdot 10^{11}$ $(\text{м}^3/\text{кмоль}) \text{ с}^{-1}$	$1,255 \cdot 10^8$	0	[112]
		$[\text{CO}]^1 [\text{O}_2]^{0,25}$ (1,25)	$1,237 \cdot 10^{10}$ $(\text{м}^3/\text{кмоль})^{0,25} \text{ с}^{-1}$	$1,67 \cdot 10^8$	0	[113]
		$[\text{CO}]^1 [\text{O}_2]^{0,25}$ $[\text{H}_2\text{O}]^{0,5} (1,75)$	$3,98 \cdot 10^8$ $(\text{м}^3/\text{кмоль})^{0,75} \text{ с}^{-1}$	$4,18 \cdot 10^7$	0	[381]
3	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{CO}_2 + \text{H}_2$	$[\text{CO}]^{0,5} [\text{H}_2\text{O}]^1$ (1,5)	$2,35 \cdot 10^{10}$ $(\text{м}^3/\text{кмоль})^{0,5} \text{ с}^{-1}$	$2,88 \cdot 10^8$	0	[121]
		$[\text{CO}]^1 [\text{H}_2\text{O}]^1 (2)$	$2,78 \cdot 10^3$ $(\text{м}^3/\text{кмоль}) \text{ с}^{-1}$	$1,257 \cdot 10^7$	0	[113]
4	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$[\text{CO}_2]^1 [\text{H}_2]^{0,5} (1,5)$	$1,785 \cdot 10^{12}$ $(\text{м}^3/\text{кмоль})^{0,5} \text{ с}^{-1}$	$3,26 \cdot 10^8$	0	[121]
		$[\text{CO}_2]^1 [\text{H}_2]^1 (2)$	$1,049 \cdot 10^8$ $(\text{м}^3/\text{кмоль}) \text{ с}^{-1}$	$4,545 \cdot 10^7$	0	[113]
5	$\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow$ $\text{H}_2\text{O}$	$[\text{H}_2]^1 [\text{O}_2]^1 (2)$	$9,87 \cdot 10^8$ $(\text{м}^3/\text{кмоль}) \text{ с}^{-1}$	$3,1 \cdot 10^7$	0	[121]
		$[\text{H}_2]^1 [\text{O}_2]^1 (2)$	$1,08 \cdot 10^{13}$ $(\text{м}^3/\text{кмоль}) \text{ с}^{-1}$	$1,264 \cdot 10^8$	0	[112]
		$[\text{H}_2]^1 [\text{O}_2]^1 (2)$	$1,08 \cdot 10^{13}$ $(\text{м}^3/\text{кмоль}) \text{ с}^{-1}$	$1,255 \cdot 10^8$	0	[110]
		$[\text{H}_2]^1 [\text{O}_2]^{0,5} (1,5)$	$1,631 \cdot 10^{12}$ $(\text{м}^3/\text{кмоль})^{0,5} \text{ с}^{-1}$	$2,852 \cdot 10^7$	-1,5	[113]
		$[\text{H}_2]^{0,25} [\text{O}_2]^{1,5}$ (1,75)	$5,0 \cdot 10^{20}$ $(\text{м}^3/\text{кмоль})^{0,75} \text{ с}^{-1}$	$1,25 \cdot 10^8$	-1	[381]
6	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2$	$[\text{H}_2\text{O}]^1 (1)$	$2,06 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$	$2,78 \cdot 10^8$	0	[121]
		$[\text{H}_2]^{-0,75} [\text{O}_2]^1$ $[\text{H}_2\text{O}]^1 (1,25)$	$2,93 \cdot 10^{20}$ $(\text{м}^3/\text{кмоль})^{0,25} \text{ с}^{-1}$	$4,09 \cdot 10^8$	-0,88	[381]

Продовження таблиці 7.2

7	$\text{CH}_4 + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{CH}_4]^{0,7} [\text{O}_2]^{0,8}$ (1,5)	$5,012 \cdot 10^{11}$ $(\text{м}^3/\text{кмоль})^{0,5} \text{с}^{-1}$	$2,0 \cdot 10^8$	0	[121]
		$[\text{CH}_4]^{0,7} [\text{O}_2]^{0,8}$ (1,5)	$5,01 \cdot 10^{11}$ $(\text{м}^3/\text{кмоль})^{0,5} \text{с}^{-1}$	$2,012 \cdot 10^8$	0	[112]
		$[\text{CH}_4]^{0,7} [\text{O}_2]^{0,8}$ (1,5)	$1,613 \cdot 10^{13}$ $(\text{м}^3/\text{кмоль})^{0,5} \text{с}^{-1}$	$2,0 \cdot 10^8$	0	[113]
		$[\text{CH}_4]^{0,7} [\text{O}_2]^{0,8}$ (1,5)	$1,59 \cdot 10^{13}$ $(\text{м}^3/\text{кмоль})^{0,5} \text{с}^{-1}$	$1,998 \cdot 10^8$	0	[381]
8	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	$[\text{CH}_4]^{0,5} [\text{H}_2\text{O}]^1$ (1,5)	$5,922 \cdot 10^8$ $(\text{м}^3/\text{кмоль})^{0,5} \text{с}^{-1}$	$2,09 \cdot 10^8$	0	[121]
		$[\text{CH}_4]^1 [\text{H}_2\text{O}]^1 (2)$	$3,1 \cdot 10^8$ $(\text{м}^3/\text{кмоль}) \text{с}^{-1}$	$1,247 \cdot 10^8$	0	[113]
		$[\text{CH}_4]^1 [\text{H}_2\text{O}]^1 (2)$	$3,1 \cdot 10^{11}$ $(\text{м}^3/\text{кмоль}) \text{с}^{-1}$	$1,25 \cdot 10^8$	0	[381]
9	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$[\text{CO}]^1 [\text{H}_2]^2 (3)$	$1,16798 \cdot 10^{16}$ $(\text{м}^3/\text{кмоль})^2 \text{с}^{-1}$	$3,9824 \cdot 10^8$	0	[113]

Як видно з табл. 7.1 та 7.2, коефіцієнти гетерогенних і гомогенних реакцій газифікації різняться між собою як значенням, так і іноді розмірністю, що ускладнює їх використання у практичних розрахунках.

## 7.2 Числова модель процесу газифікації сипкого вуглецевого матеріалу

Для числової реалізації математичної моделі процесу газифікації у барабані-охолоджувачі застосовано програмне забезпечення ANSYS Fluent [121]. При цьому для моделювання турбулентних потоків використано *realizable k-ε* модель, а для теплового випромінювання – *discrete ordinates method (DOM)*. Кінетичні коефіцієнти гетерогенних реакцій приймаються за даними [108, 121], а гомогенних – за даними [113, 121].

З метою мінімізації вимог до обчислювальних ресурсів числову модель процесу газифікації пилової фракції вуглецевого наповнювача в барабані-охолоджувачі обертової печі побудовано на базі вісесиметричної постановки. Схему типів граничних умов (ГУ) вісесиметричної задачі газифікації наведено на рис. 7.1.

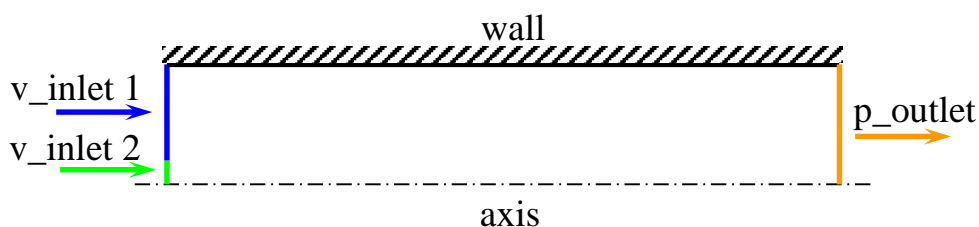


Рисунок 7.1 – Схема типів ГУ числової моделі газифікації вуглецевого наповнювача в барабані-охолоджувачі у вісесиметричному формулюванні: axis – вісь симетрії барабана; wall – тверда стінка; v\_inlet 1, v\_inlet 2 (velocity inlet) – вхід потоків за заданою швидкістю; p\_outlet (pressure outlet) – вихід потоку; розміри барабана: діаметр 1400 мм, довжина 23000 мм

Згідно зі схемою (рис. 7.1), параметри ГУ числової моделі газифікації розглядалися такими:

- на v\_inlet 1 задавався потік повітря сильно розбавлений гарячими відхідними газами обертової печі й водяною парою хімічним складом ( $O_2=0,07$ ;  $CO_2=0,05$ ;  $H_2O=0,15$ ;  $CO=0,08$  (мас.)) з дискретною зміною осьової швидкості  $v_1=(0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5)$  м/с, температурою  $T_1=853$  К і ступенем чорноти границі  $\varepsilon_1=1$ ;

- на v\_inlet 2 задавався потік повітря з додаванням водяної пари хімічним складом ( $O_2=0,15$ ;  $CO_2=0,0$ ;  $H_2O=0,25$ ;  $CO=0,0$  (мас.)) з осьовою швидкістю  $v_2=2,5$  м/с, температурою  $T_2=473$  К і ступенем чорноти границі  $\varepsilon_2=1$ ;

- на v\_inlet 2 також задавався потік дискретної фази (пилової фракції вуглецевого наповнювача еквівалентним діаметром (100–300) мкм), з осьовою і радіальною швидкістю  $v_{ax D}=2,5$  м/с і  $v_{r D}=1,5$  м/с відповідно, температурою  $T_D=300$  К;

- на p\_outlet задавалися тиск  $p_{outlet}=0$  Па і температура  $T_{outlet}=800$  К зворотного потоку повітря з хімічним складом ( $O_2=0,23$  (мас.)), ступінь чорноти границі  $\varepsilon_{outlet}=1$ ;

– на wall задавалися умови прилипання для газового потоку, ступінь чорноти границі  $\varepsilon_{wall}=0,8$  і ГУ для рівняння енергії двох типів:

перший тип – задано ГУ I роду (рис. 7.2), який включає змінну ізотермічну зону з  $T_{wall}=1253$  К і зону охолодження з лінійним законом зміни температури від 1253 К до 473 К;

другий тип – задано ГУ конвективного типу (III роду) з врахуванням шару шамотного вогнетриву товщиною 50 мм, за допомогою яких також моделюється гаряча зона (наближена до ізотермічної) завдовжки 11,5 м.

У разі задання ГУ I роду  $T_{wall}$  визначається температурою термообробленого сипкого вуглецевого матеріалу, який надходить у барабан-охолоджувач з обертової печі.

Для ГУ III роду задається гаряча зона з температурою оточуючого середовища  $T_{env}=1453$  К і коефіцієнтом тепловіддачі  $\alpha_{env}=1000$  Вт/(м<sup>2</sup>·К) та зона водяного зрошувального охолодження з  $T_{env}=300$  К і  $\alpha_{env}=1000$  Вт/(м<sup>2</sup>·К).

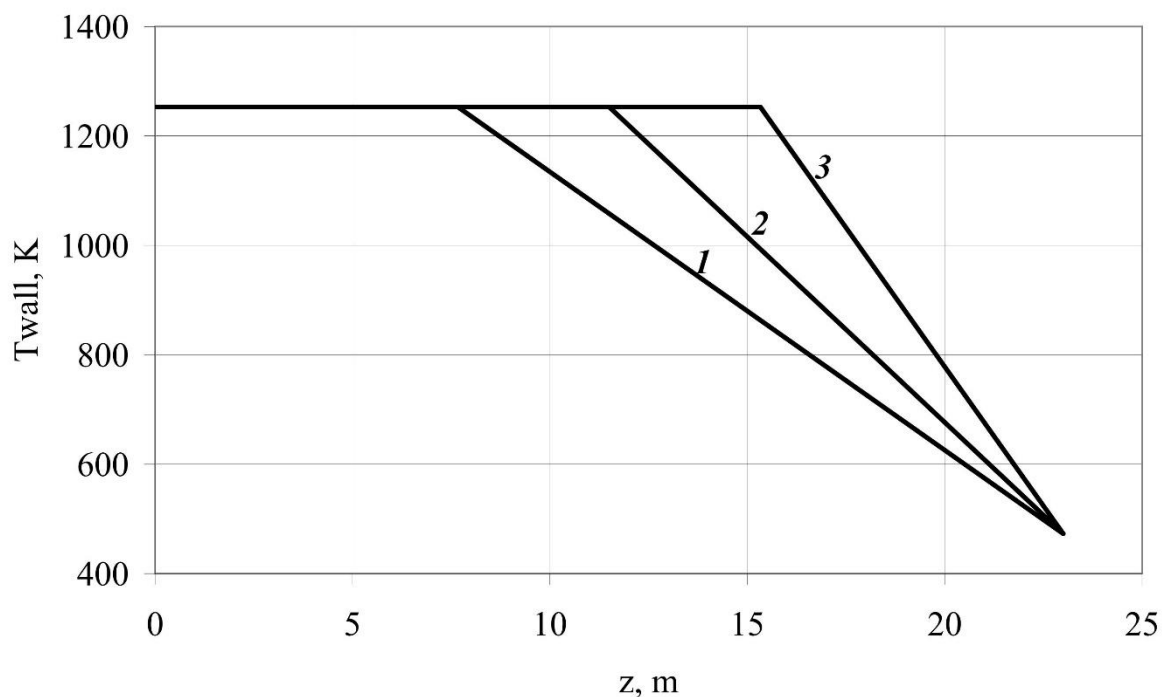


Рисунок 7.2 – Зміна розподілу температури по довжині внутрішньої поверхні барабана-охолоджувача (границя wall на рис. 7.1): 1 – довжина ізотермічної зони 7,67 м; 2 – 11,5 м; 3 – 15,33 м



Газове середовище в числовій моделі вважалося «сірим», а коефіцієнти його поглинання й розсіювання приймалися рівними між собою і дорівнювали  $5 \text{ м}^{-1}$ , показник заломлення брався рівним 1.

Фізичні властивості пилової фракції вуглецевого наповнювача задавалися такими: істинна густина  $1780 \text{ кг/м}^3$ ; масова ізобарна теплоємність  $1000 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$ ; частка горючої складової 90 % (за мас.); частка летких 2 % (за мас.); частка вологи 4 % (за мас.).

Теплофізичні властивості шамотного вогнетриву приймалися такими: густина  $1600 \text{ кг/м}^3$ ; коефіцієнт теплопровідності  $1,5 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ ; масова ізобарна теплоємність  $800 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$ .

Метод розв'язання – Pressure-Velocity Coupling з першим порядком апроксимації конвективних членів рівнянь системи (7.1).

Варіантні розрахунки за описаною числовою моделлю виконувалися з використанням псевдонестационарного розв'язувача (Pseudo Transient) та автоматичним вибором кроку інтегрування за часом. Для отримання усталеного розв'язку за температурних граничних умов (ГУ I роду) на внутрішній поверхні барабана-охолоджувача необхідно було виконати 3780 кроків за часом, а за ГУ конвективного типу (ГУ III роду) – біля 7560.

Збіжність числового розв'язку задачі газифікації за кроком сітки виконувалася методом подвійного перерахунку. Встановлено, що розрахункова сітка, яка включає 73620 комірок і 75202 вузлів, призводить до похибки визначення основних параметрів моделі не більше 1–2 %.

Для візуалізації результатів розрахунків фізичних полів за допомогою програмного продукту ANSYS Fluent використано вільно відкритий програмний код ParaView [382].

### 7.3 Обґрунтування доцільності процесу газифікації вуглецевого наповнювача в барабані-охолоджувачі обертової печі. Верифікація числової моделі

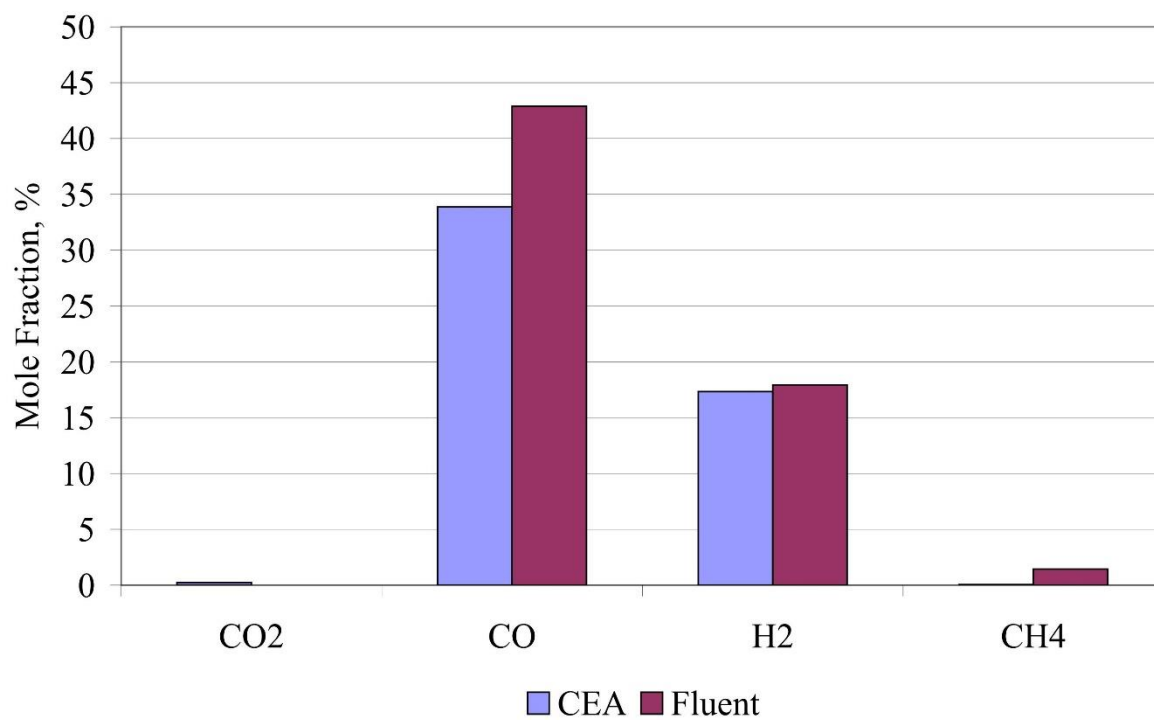
За розробленою числовою моделлю процесу газифікації пилової фракції вуглецевого наповнювача в барабані-охолоджувачі обертової печі проведено серію розрахунків з метою дослідження впливу таких параметрів:

- зміни співвідношення окислювач/вуглець ( $O_2/C$ );
- довжини ізотермічної зони, типу граничних умов;
- наявності шару вогнетриву.

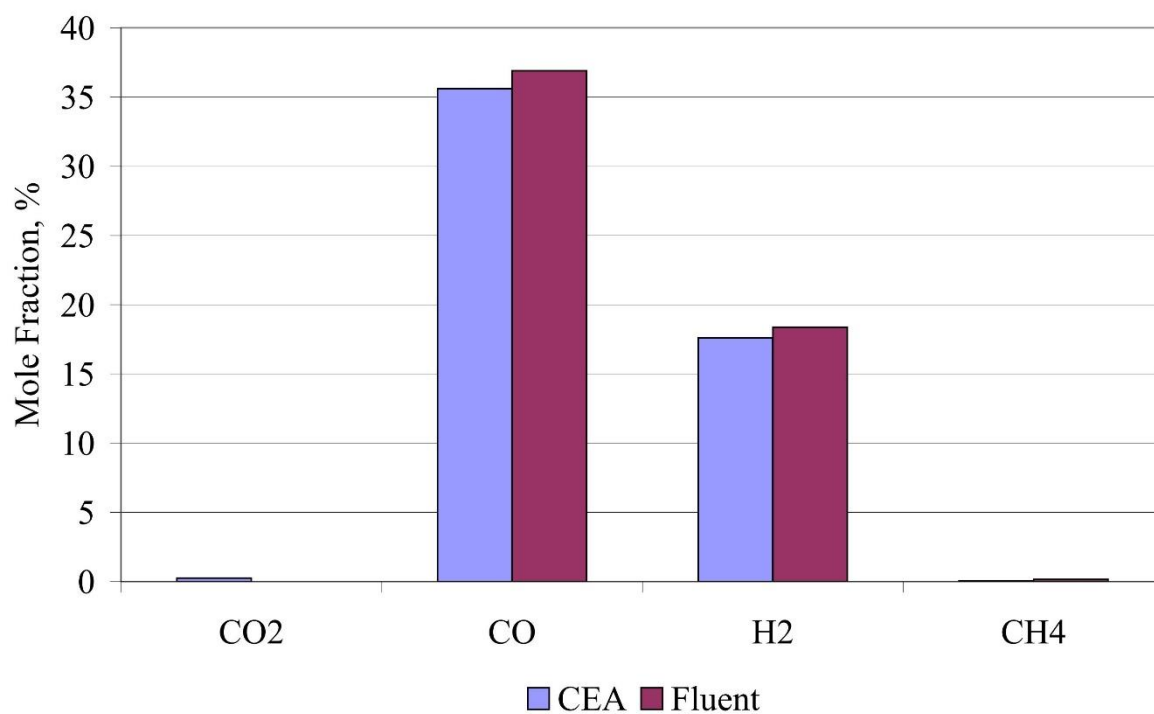
За результатами цих розрахунків визначалися підсумкові значення масових часток  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  і  $H_2O$  на вході в барабан-охолоджувач обертової печі. Ці величини разом із температурою та тиском потрібні для виконання порівняльних розрахунків процесу газифікації з використанням програмного забезпечення CEA NASA [123] у наближенні рівноважної хімії. При цьому також за підсумковим значенням масової витрати окислювача й пилової фракції вуглецевого наповнювача на вході в барабан-охолоджувач обчислювалося співвідношення  $O_2/C$ .

До основних горючих газів синтез-газу належать монооксид вуглецю, водень і незначна частка метану. Саме тому порівняння розрахунків, виконаних за допомогою програм Fluent і CEA виконувалися за вказаними компонентами синтез-газу, включаючи  $CO_2$ .

Результати порівняння розрахунків процесу газифікації пилової фракції вуглецевого наповнювача в барабані-охолоджувачі на його виході за граничних умов I роду і довжини ізотермічної зони 11,5 м за різного значення співвідношення  $O_2/C$  наведено на рис. 7.3–7.5. Як видно з рис. 7.3–7.5, результати розрахунків кількісного складу синтез-газу на виході з барабана-охолоджувача для довжини ізотермічної зони 11,5 м за різними програмами в цілому збігаються між собою. Найменша різниця між молярними частками  $CO$  і  $H_2$  спостерігається для співвідношення  $O_2/C=(42,7-51,6) \%$  і перебуває в межах  $(3,6-5,8) \%$ . Подібна збіжність також спостерігається і для довжини ізотермічної зони барабана-охолоджувача 7,67 м і 15,3 м.

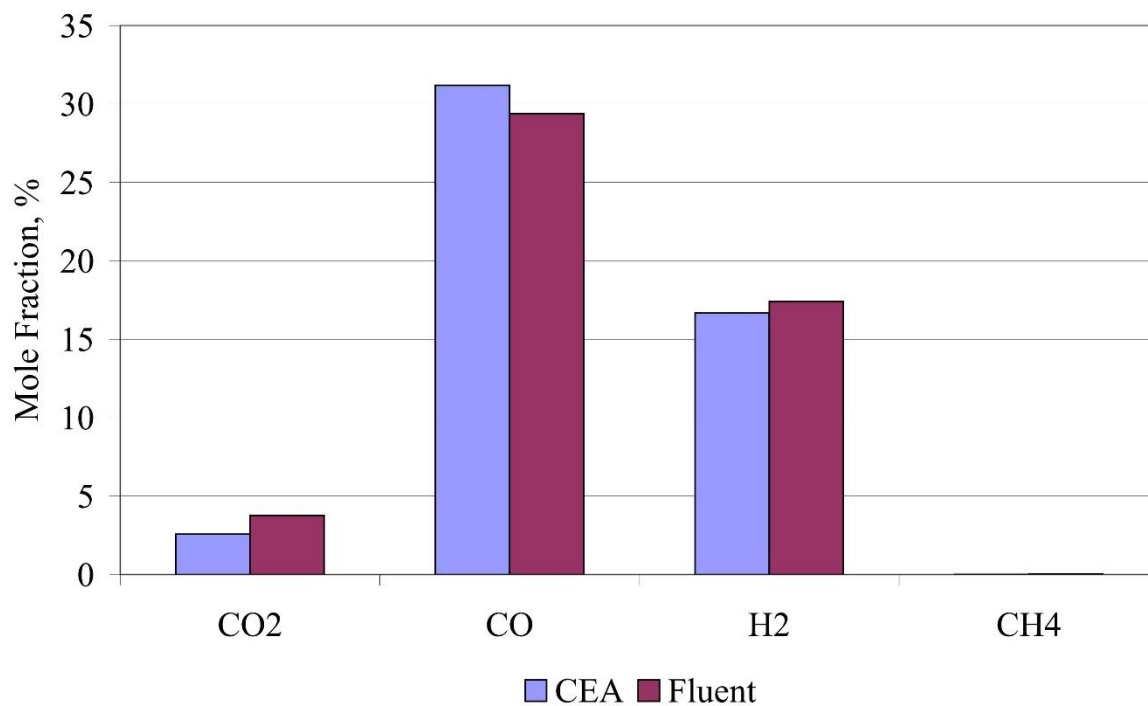


a

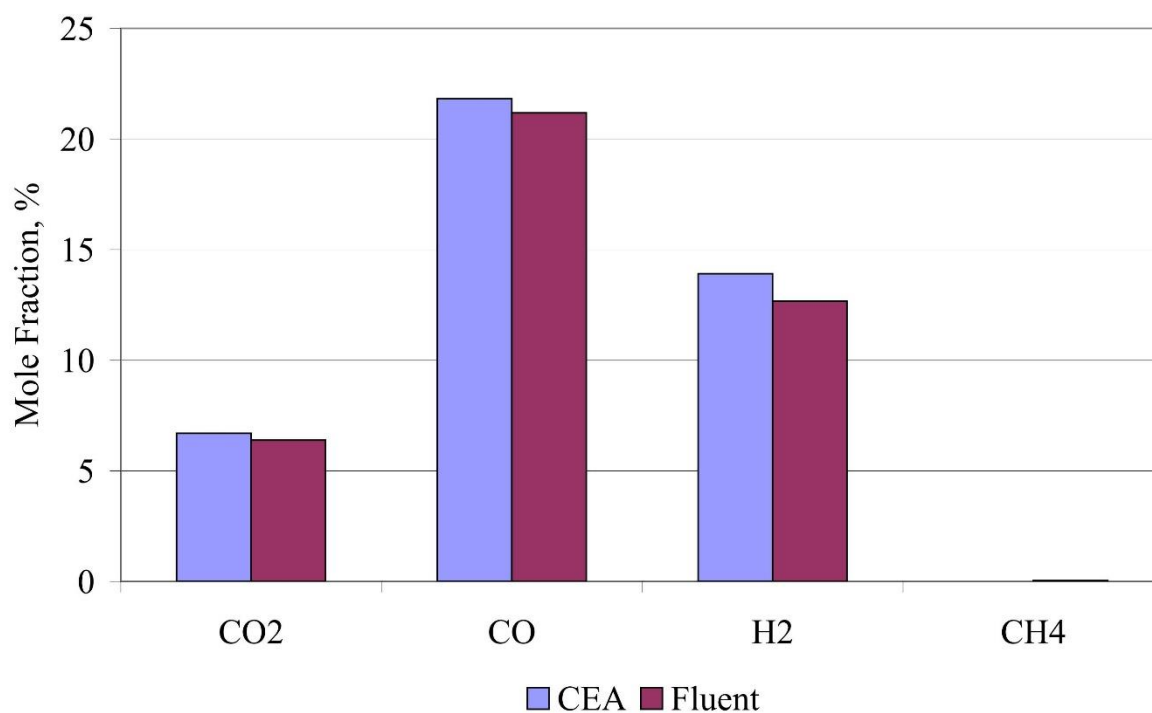


б

Рисунок 7.3 – Порівняння кількісного складу синтез-газу на виході з барабана-охолоджувача обертової печі за граничних умов I роду і довжини ізотермічної зони 11,5 м за різного значення співвідношення  $O_2/C$ , отриманого з використанням програмних продуктів Fluent і CEA: а –  $O_2/C=37,2$  % (мас./мас.); б –  $O_2/C=42,7$  %

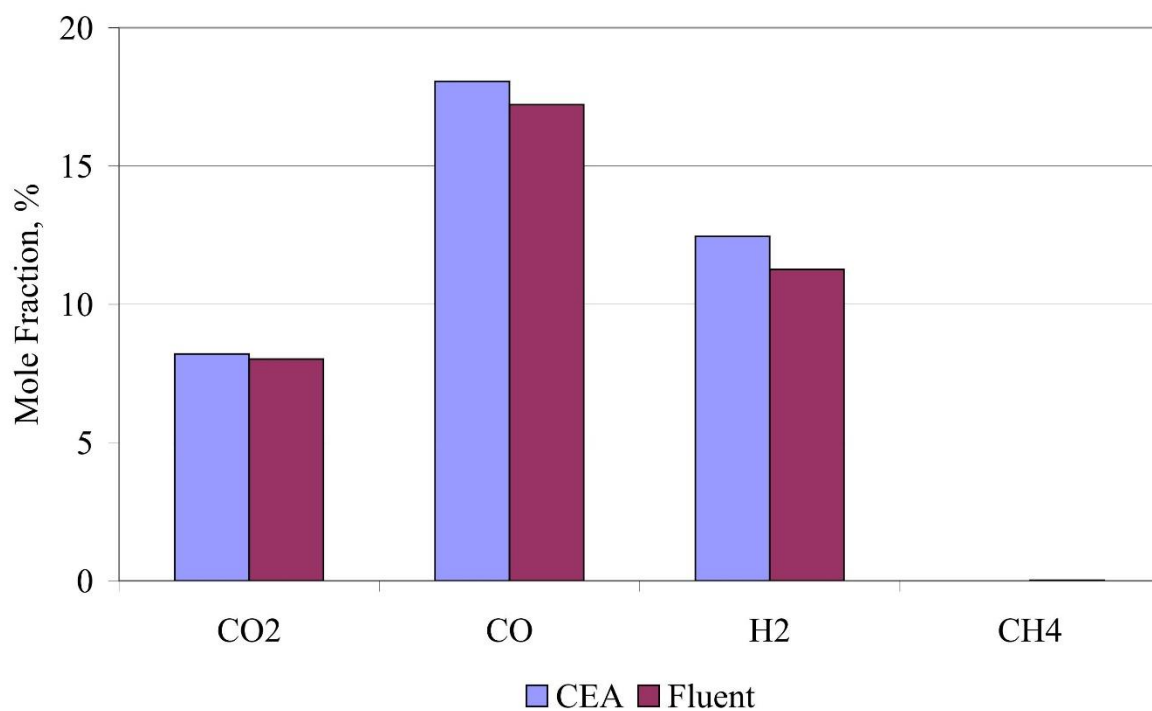


a

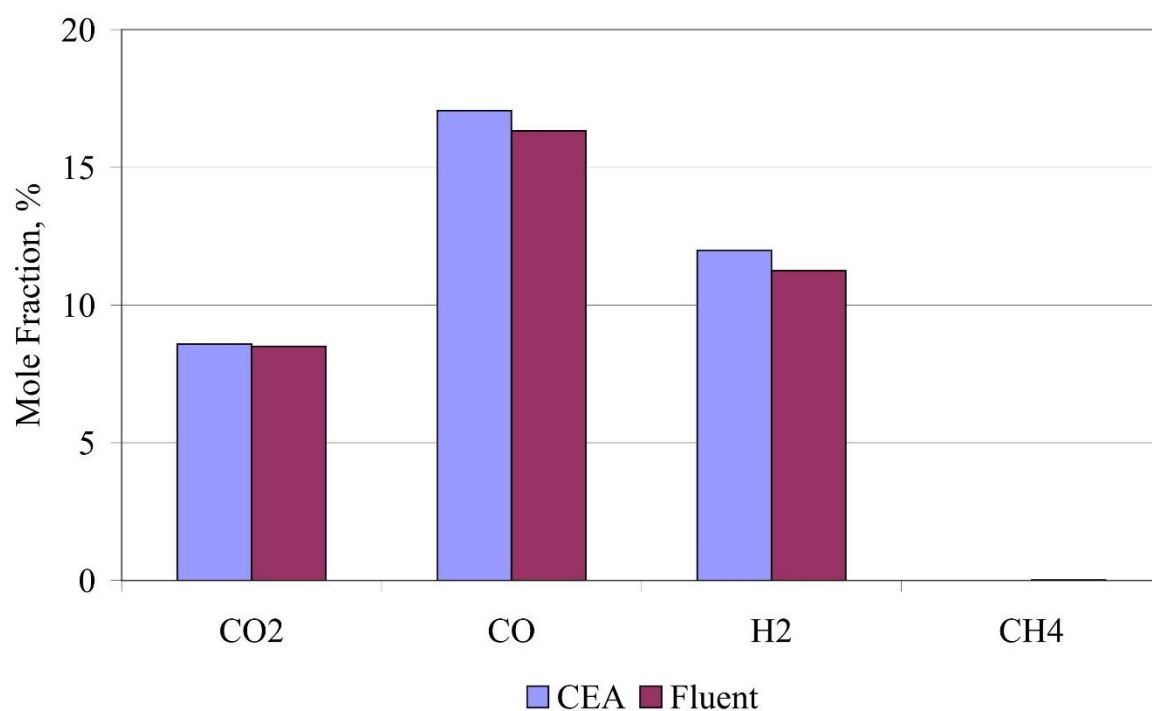


б

Рисунок 7.4 – Порівняння кількісного складу синтез-газу на виході з барабана-охолоджувача обертової печі за граничних умов I роду і довжини ізотермічної зони 11,5 м за різного значення співвідношення  $O_2/C$ , отриманого з використанням програмних продуктів Fluent і CEA: а –  $O_2/C=51,6$  % (мас./мас.); б –  $O_2/C=70,7$  %



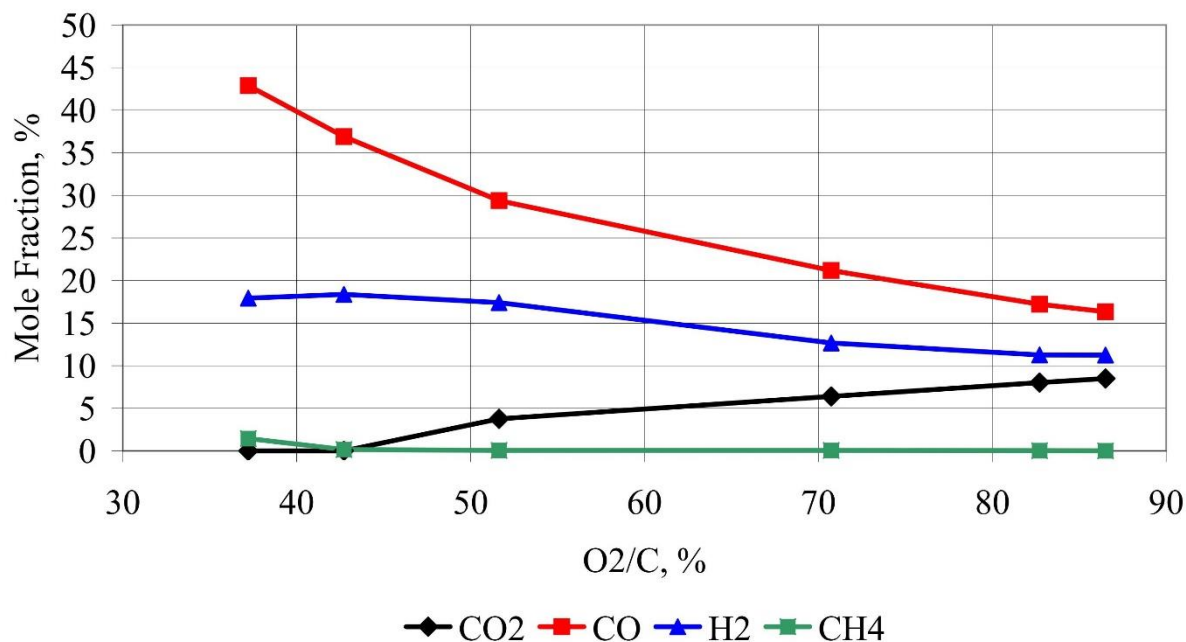
a



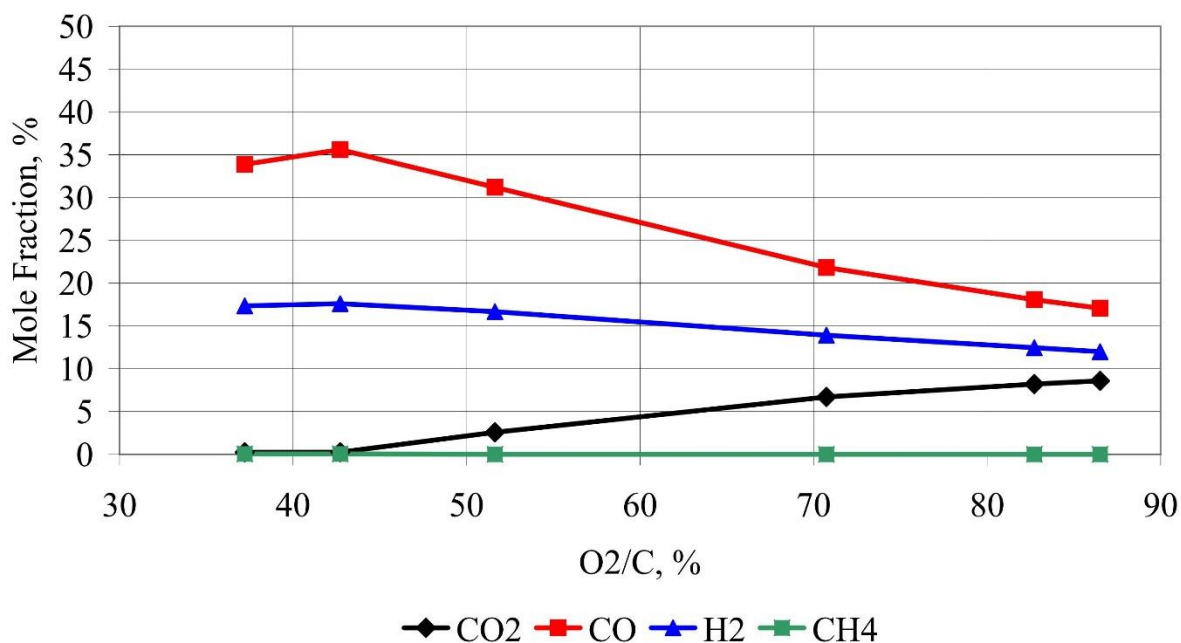
б

Рисунок 7.5 – Порівняння кількісного складу синтез-газу на виході з барабана-охолоджувача обертової печі за граничних умов I роду і довжини ізотермічної зони 11,5 м за різного значення співвідношення  $O_2/C$ , отриманого з використанням програмних продуктів Fluent і CEA: а –  $O_2/C=82,7$  % (мас./мас.); б –  $O_2/C=86,5$  %

Порівняння залежностей молярних часток компонентів синтез-газу на виході з барабана-охолоджувача обертової печі залежно від співвідношення  $O_2/C$  для граничних умов I роду наведено на рис. 7.6. Зазначені залежності отримано за допомогою програмних продуктів Fluent і CEA.



а



б

Рисунок 7.6 – Залежність молярних часток компонентів синтез-газу на виході з барабана-охолоджувача обертової печі від співвідношення  $O_2/C$  за граничних умов I роду і довжини ізотермічної зони 11,5 м: а – Fluent; б – CEA

За результатами розрахунків з використання співвідношень рівноважної хімії (рис. 7.6, б) максимум молярних часток CO і  $H_2$  у синтез-газі спостерігається для співвідношення  $O_2/C=42,7\%$ . У той час як за розрахунками Fluent за однакових умов екстремум має місце тільки для молярної частки  $H_2$  (рис. 7.6, а). Зі збільшенням значення  $O_2/C$  молярні частки горючих складових у синтез-газі зменшуються.

Результати розрахунків фізичних полів під час процесу газифікації пилової фракції вуглецевого наповнювача за граничних умов I роду, виконаних з використанням Fluent, наведено на рис. 7.7, 7.8.

З рис. 7.7, 7.8 чітко видно, що максимальні значення молярних часток горючих складових синтез-газу, спостерігаються в основному в зоні охолодження та у вихідній частині барабана, а негорючих, навпаки – мінімальні. За даними проведених розрахунків продуктивність барабана-охолоджувача за синтез-газом за співвідношенням  $O_2/C=42,7\%$  складає за нормальних умов  $1509\text{ м}^3/\text{год}$ .

Залежність молярних часток основних горючих складових синтез-газу від довжини ізотермічної зони барабана-охолоджувача, отриманих із використанням програмних продуктів Fluent і СЕА, наведено на рис. 7.9.

Графіки на рис. 7.9 показують, що результати, отримані з використанням різних програм, добре кореспондуються між собою. При цьому значення молярних часток основних горючих складових синтез-газу майже не залежать від довжини ізотермічної зони барабана-охолоджувача.

Результати розрахунків процесу газифікації пилової фракції вуглецевого наповнювача в барабані-охолоджувачі за ГУ конвективного типу з врахуванням шару шамотного вогнетриву на барабані наведено на рис. 7.10–7.13.

Результати варіантних розрахунків за ГУ конвективного типу показали, що у разі збільшення довжини гарячої зони барабана-охолоджувача температура синтез-газу на виході з нього значно зростає. Це також викликає підвищення температури сипкого матеріалу, а її зменшення – призводить до значного падіння температури процесу газифікації та відповідно виходу горючих складових синтез-газу.

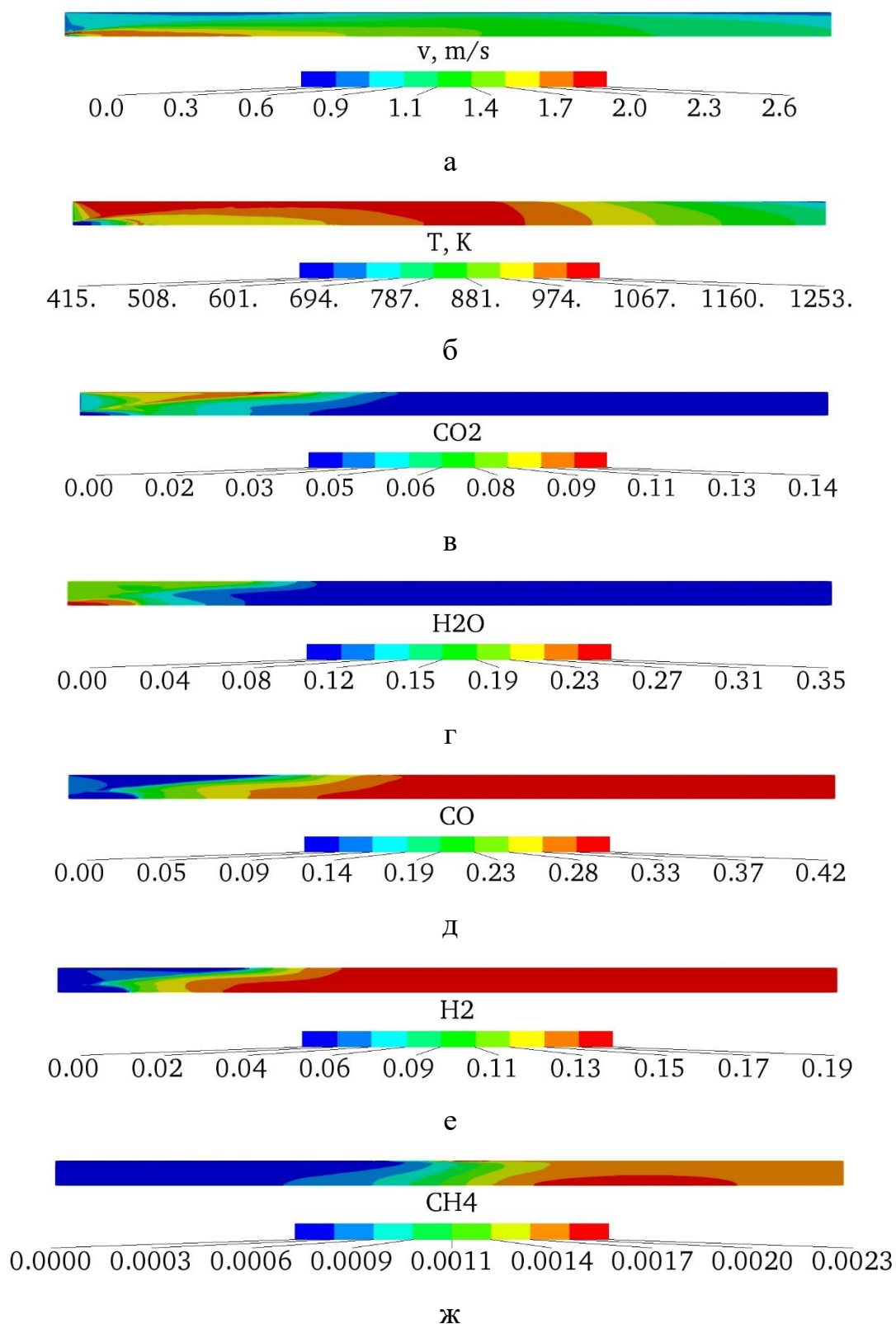


Рисунок 7.7 – Фізичні поля під час процесу газифікації пилової фракції вуглецевого наповнювача за граничних умов І роду, довжини ізотермічної зони барабана 11,5 м і співвідношення  $\text{O}_2/\text{C}=42,7\%$ : а – швидкість; б – температура; в – молярна частка  $\text{CO}_2$ ; г – молярна частка  $\text{H}_2\text{O}$ ; д – молярна частка  $\text{CO}$ ; е – молярна частка  $\text{H}_2$ ; ж – молярна частка  $\text{CH}_4$



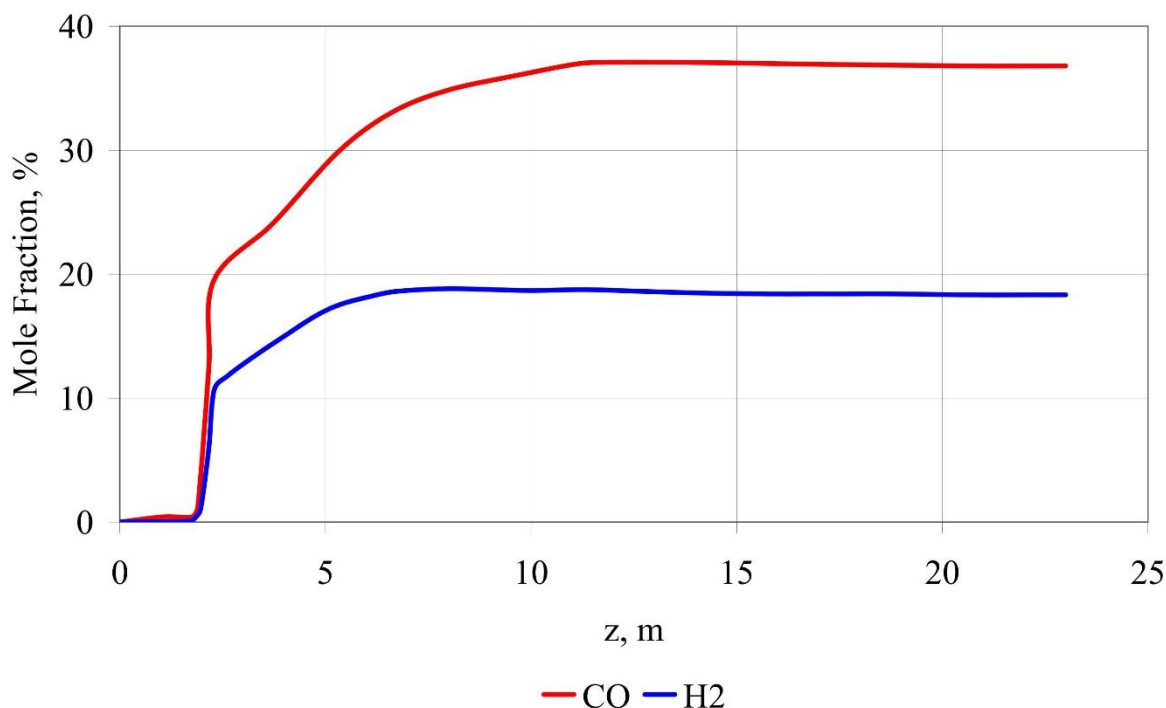


Рисунок 7.8 – Розподіл молярних часток основних горючих складових синтез-газу CO і H<sub>2</sub> по осі барабана-охолоджувача граничних умов I роду, довжини ізотермічної зони барабана 11,5 м і співвідношення O<sub>2</sub>/C=42,7 %

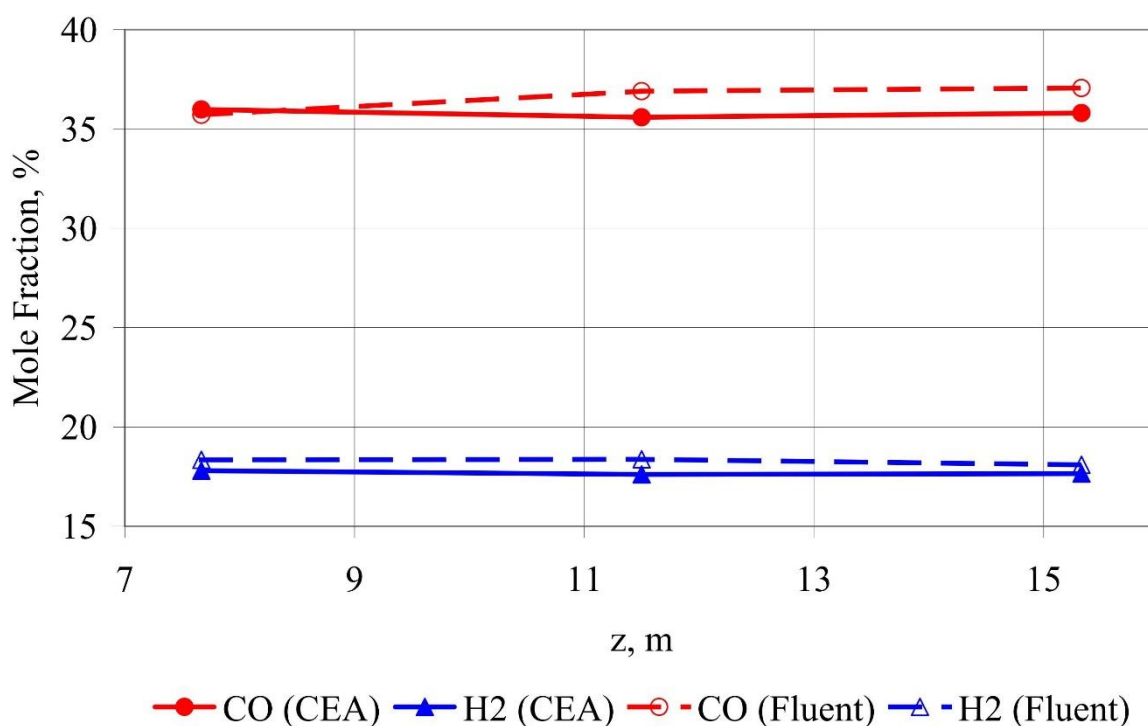


Рисунок 7.9 – Залежність молярних часток CO і H<sub>2</sub> синтез-газу від довжини ізотермічної зони барабана-охолоджувача для співвідношення O<sub>2</sub>/C=(42,4–44,2) % (мас./мас.) за максимального виходу H<sub>2</sub> і мінімальних концентрацій CO<sub>2</sub>≈0 % та H<sub>2</sub>O≈0 % за результатами розрахунків Fluent і CEA

Визначальний вплив на процес газифікації в барабані-охолоджувачі відіграє температура термообробленого сипкого матеріалу, що надходить з обертової печі. Для підвищення ефективності використання теплоти матеріалу, що надходить з обертової печі, товщина вогнетриву в гарячій (реакційній) зоні барабана-охолоджувача має бути більшою, ніж у зоні його зрошувального охолодження.

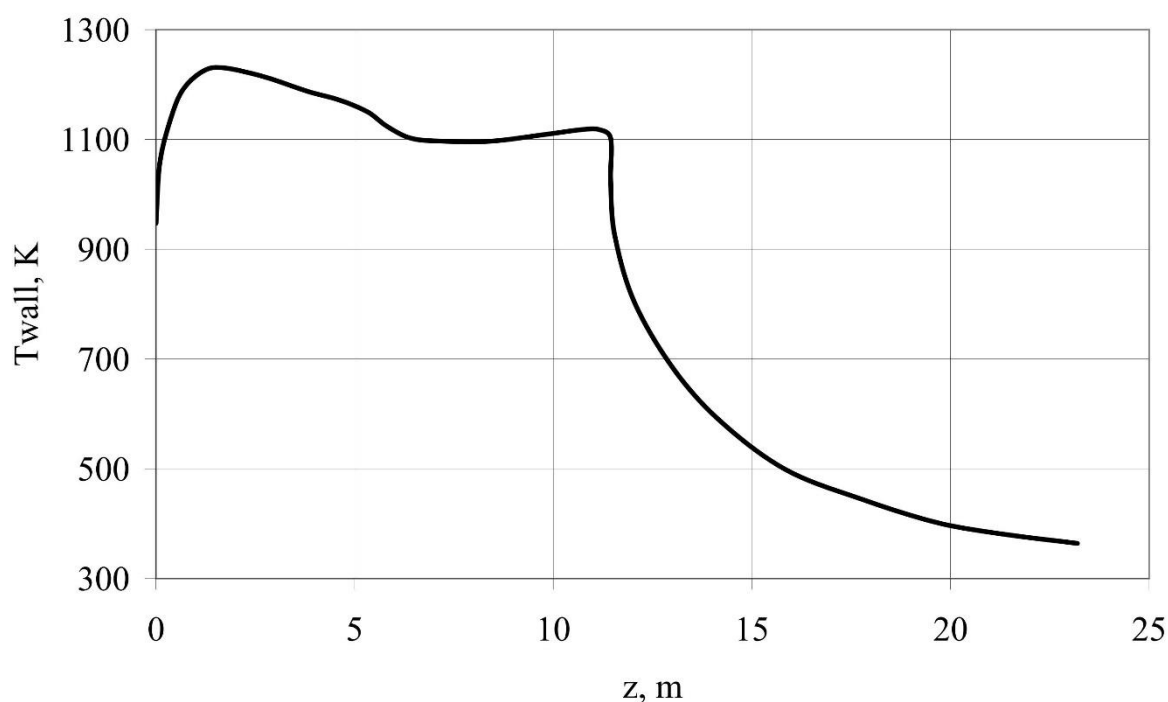


Рисунок 7.10 – Температура на внутрішній поверхні вогнетривкої стінки барабана-охолоджувача товщиною 50 мм залежно від його довжини (довжина гарячої зони барабана становить 11,5 м)

З рис. 7.11, 7.12 також як і для ГУ I роду видно, що максимальні значення молярних часток горючих складових синтез-газу, спостерігаються в основному в зоні охолодження та у вихідній частині барабана. При цьому значення молярних часток негорючих, навпаки – мінімальні. За даними проведених розрахунків продуктивність барабана-охолоджувача за синтез-газом за співвідношенням  $O_2/C=48,5\%$  за нормальних умов складає  $1485\text{ м}^3/\text{год}$ .

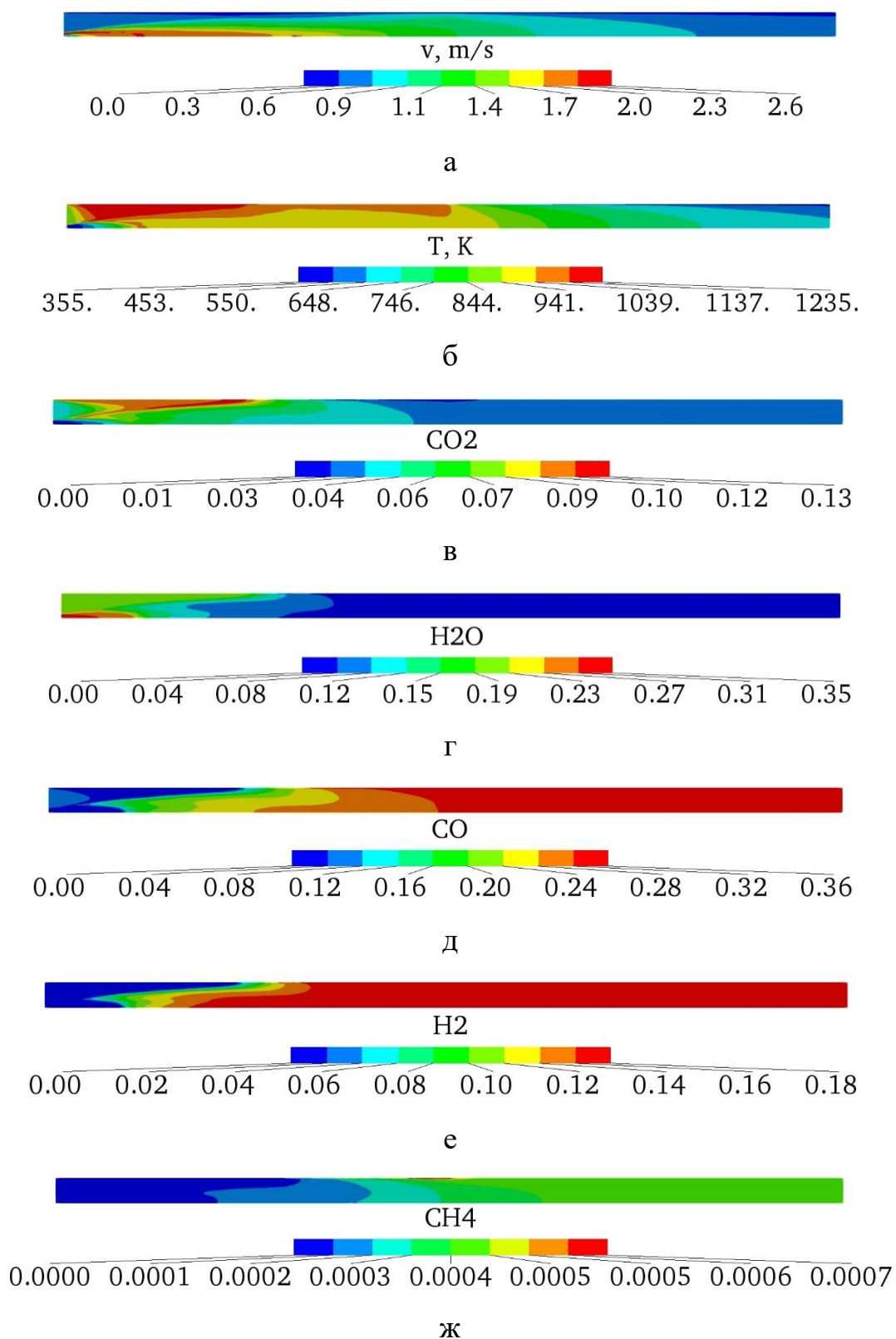


Рисунок 7.11 – Фізичні поля під час процесу газифікації пилової фракції вуглецевого наповнювача за граничних умов III роду, довжини ізотермічної зони барабана 11,5 м і співвідношення  $O_2/C=48,5\%$ : а – швидкість; б – температура; в – молярна частка  $CO_2$ ; г – молярна частка  $H_2O$ ; д – молярна частка  $CO$ ; е – молярна частка  $H_2$ ; ж – молярна частка  $CH_4$

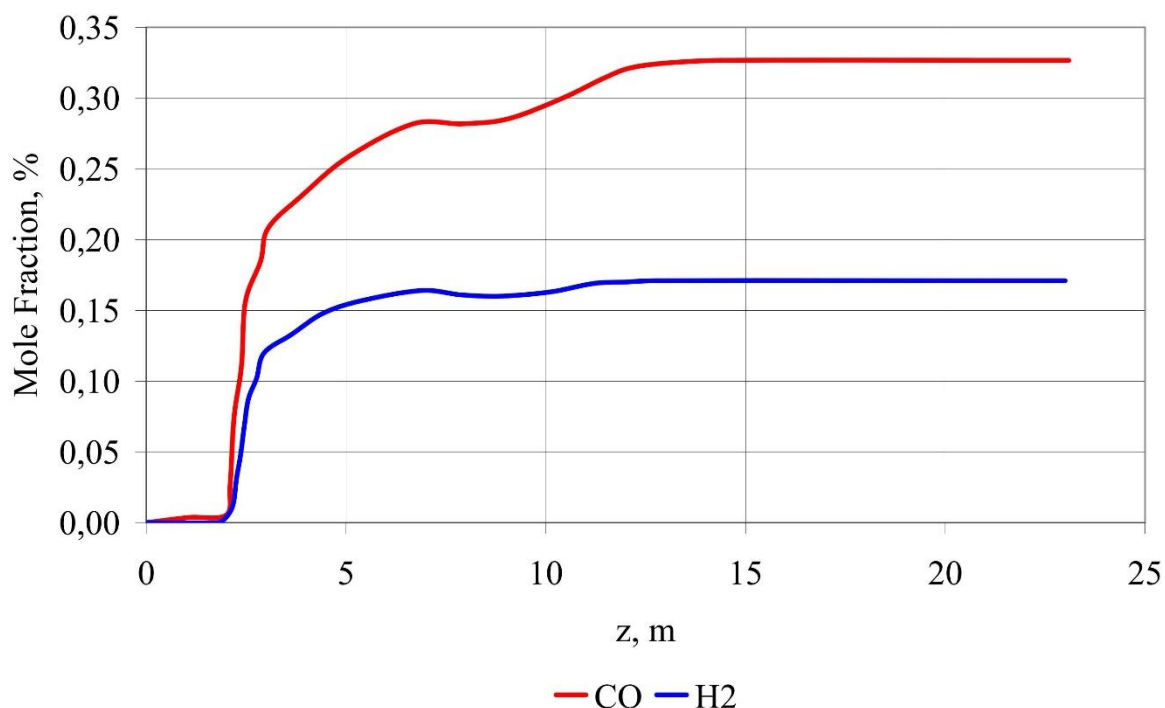


Рисунок 7.12 – Розподіл молярних часток основних горючих складових синтез-газу CO і H<sub>2</sub> по осі барабана-охолоджувача граничних умов III роду, довжини гарячої зони барабана 11,5 м і співвідношення O<sub>2</sub>/C=48,5 %

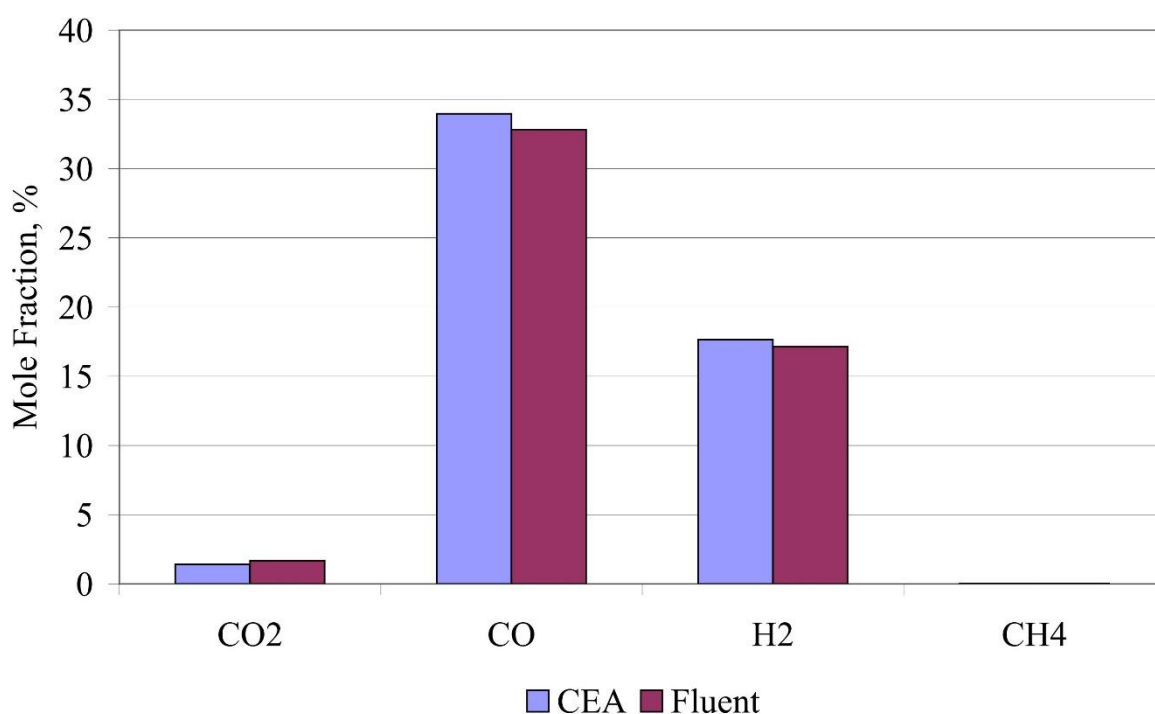


Рисунок 7.13 – Порівняння кількісного складу синтез-газу на виході з барабана-охолоджувача обертової печі за граничних умов III роду і довжини гарячої зони 11,5 м за співвідношення O<sub>2</sub>/C=48,5 %, отриманого з використанням програмних продуктів Fluent і CEA

Як видно з рис. 7.13, результати розрахунків кількісного складу синтез-газу з використанням різних програм за ГУ III роду також як і за ГУ I роду збігаються між собою.

Різниця між молярними частками CO і  $H_2$  за співвідношення  $O_2/C=48,5\%$  і перебуває в межах  $(2,8-3,4)\%$ .

Кількісний склад синтез-газу на виході з барабана-охолоджувача отриманий за ГУ III роду близький до кількісного складу синтез-газу, отриманого за ГУ I роду. Різниця між значеннями становить: для CO –  $4,1\%$  і для  $H_2$  –  $1,2\%$ .

Аналіз отриманих результатів показує таке:

- у разі застосування барабана-охолоджувача для генерації синтез-газу в ньому потрібно раціонально поєднати дві різні функції – камери згоряння й холодильника. З одного боку в барабані-охолоджувачі має бути зона з високою температурою для генерації синтез-газу з високим виходом горючих компонентів, а з іншого – зона охолодження для одержання на виході матеріалу із заданою температурою;

- отримані дані розрахунків підтверджують можливість застосування промислового обладнання – барабана-охолоджувача обертової печі для генерації синтез-газу за рахунок спалювання відходів виробництва – пилової фракції коксу і теплоти матеріалу, що надходить з обертової печі. За співвідношення  $O_2/C=(42,7...51,6)\%$  прогнозований кількісний склад горючих газів синтез-газу в молярних частках становить:  $CO=(32,8...36,9)\%$ ,  $H_2=(17,1...18,4)\%$  і  $CH_4=(0,03...0,16)\%$ ;

- достовірність отриманих результатів підтверджена верифікацією даних розрахунків, виконаних з використанням програмного продукту Fluent, з даними розрахунків у наближенні рівноважної хімії за програмою CEA NASA. Різниця між молярними частками CO і  $H_2$ , значення яких одержано за різних програмних продуктів, перебуває в межах  $(2,8...5,8)\%$ . За даними проведених розрахунків продуктивність барабана-охолоджувача за синтез-газом за складає за нормальних умов біля  $1500\text{ м}^3/\text{год}$  теплотворною здатністю  $6,1\text{ МДж}/\text{м}^3$ ;

– за відомими значеннями тиску, температури й кількісного масового складу вихідних реагентів для оперативного прогнозу кількісного складу можна користуватися програмним забезпеченням CEA NASA.

Таким чином, запропонована методика (7.1)–(7.6) (табл. 7.1, 7.2, рис. 7.1, 7.2) дала змогу виконати оцінку доцільності застосування барабана-охолоджувача для генерування синтез-газу як альтернативного палива для термооброблення вуглецевого матеріалу в обертовій печі (рис. 7.3–7.7, 7.9, 7.11, 7.13). Достовірність отриманих даних підтверджена верифікацією результатів розрахунків з використанням програмного продукту ANSYS Fluent [121] з даними розрахунків за програмою CEA NASA [123].

У наявній науковій літературі [104–117, 120, 380, 381] не виявлені результати як теоретичних, так і експериментальних досліджень процесу газифікації пилової фракції вуглецевого матеріалу в барабані-охолоджувачі обертової печі. Завдяки проведеним дослідженням з використанням розробленої числової моделі обґрунтовано можливість проведення процесу газифікації вуглецевого матеріалу не в спеціалізованому обладнанні, а в безпосередньо технологічному, зокрема в барабані-охолоджувачі обертової печі.

Показано, що програму CEA NASA [123], призначену для оперативних розрахунків рівноважної хімії, можна застосовувати для інженерних розрахунків матеріального складу синтез-газу промислового пічного обладнання.

Розглянута методика базується на розв'язанні вісесиметричної задачі, що обмежує практичне застосування зазначеної методики, але одночасна суттєво мінімізує вимоги до обчислювальних і часових ресурсів.

Недоліком проведених досліджень можна вважати відсутність врахування обертання барабана-охолоджувача печі, яке впливає на процес теплообміну між сипким середовищем і газом. Тому подальші дослідження плануються виконати у напрямках розв'язання тривимірної задачі процесу газифікації та експериментальної перевірки отриманих теоретичних результатів.

## Висновки до Розділу 7

1. Сформульовано математичну модель процесу газифікації частинок вуглецевого матеріалу в континуально-дискретній постановці, що включає тринадцять глобальних реакцій, з яких чотири – гетерогенні і дев'ять гомогенні.

2. Розроблено числову модель процесу газифікації пилової фракції вуглецевого матеріалу в барабані-охолоджувачі обертової печі у вісесиметричному формулюванні. Досліджено збіжність числового розв'язку задачі газифікації за кроком сітки. Встановлено, що розрахункова сітка, яка включає 73620 комірок і 75202 вузлів, призводить до похибки визначення основних параметрів моделі не більше 1–2 %.

3. З використанням розробленої числової моделі проведено оцінку доцільності процесу газифікації вуглецевого наповнювача в барабані-охолоджувачі обертової печі. Встановлено, що за умови співвідношення  $O_2/C=(42,7...51,6)$  % прогнозований кількісний склад горючих газів синтез-газу в молярних частках складає:  $CO=(32,8...36,9)$  %,  $H_2=(17,1...18,4)$  % і  $CH_4=(0,03...0,16)$  %.

4. Виконано верифікацію розробленої числової моделі. Встановлено, що різниця між молярними частками CO і  $H_2$ , значення яких одержано за різних програмних продуктів (Fluent, CEA NASA), перебуває в межах  $(2,8...5,8)$  %.

## ВИСНОВКИ

1. На підставі дослідження характеру змін надзвичайних ситуацій техногенного характеру унаслідок наявності у навколишньому середовищі шкідливих забруднюючих речовин понад ГДК в умовах України проведено національну оцінку ризику економічних збитків з врахуванням міжнародного досвіду. Запровадження адаптованого ризик-орієнтованого підходу у сфері протидії загрозам різного генезису є сучасним науковим рішенням, що може значною мірою сприяти розробці заходів до запобігання та мінімізації негативних наслідків надзвичайних ситуацій, можливих в Україні на об'єктах критичної інфраструктури.

2. Створено наукові основи зниження екологічних ризиків забруднення атмосферного повітря підприємствами вуглеграфітового виробництва в печах випалювання вуглецевого матеріалу шляхом цілеспрямованого одержання та використання каталітичних систем окиснення монооксиду вуглецю та смолистих речовин, активними компонентами яких є чисті та змішані оксиди дешевих перехідних металів на доступному природному або промисловому носії.

3. Для впровадження в виробничий процес на підприємствах вуглеграфітового виробництва концепції чистого виробництва, що базується на скороченні питомих витрат матеріальних ресурсів, обґрунтовано доцільність застосування барабана-охолоджувача обертової печі прожарювання вуглецевих матеріалів для генерування синтез-газу як альтернативного палива. З використанням розробленої числової моделі підтверджено можливість проведення процесу газифікації вуглецевого матеріалу не в спеціалізованому обладнанні, а в безпосередньо технологічному діючому барабані-охолоджувачі обертової печі з використанням відходів виробництва у вигляді пилової фракції термообробленого нафтового коксу або антрациту.

4. Для підвищення рівня екологічної безпеки функціонування підприємств вуглеграфітового виробництва запропоновано використання більш дешевої однокомпонентної теплоізоляційної шихти на основі графітованого коксу, що



дозволить зменшити питомі витрати природного газу на нагрівання електродів у печах графітування Ачесона та приведе до зниження викидів монооксиду вуглецю.

5. Показано, що вирішальним конструктивно-технологічним чинником процесу графітування заготовок електродів у печах прямого нагрівання Кастнера є електроконтактні прокладки, які є складовим елементом колон заготовок електродів і розташовані між торцями сусідніх заготовок. Вдосконалення електроконтактних прокладок дозволить скорити термін простоїв печей між кампаніями та забезпечити мінімізацію питомих витрат енергії процесу графітування, що, в цілому, сприятиме підвищенню рівня екологічної безпеки підприємств вуглеграфітового виробництва шляхом зменшення негативного впливу на довкілля.

6. Визначено, що використання модифікованого діоксидом марганцю вуглецевого матеріалу пересипки є найдоступнішим новітнім науково-технічним заходом зі зниження викидів монооксиду вуглецю димових газів при існуючих технологічних параметрах проведення процесу в багатокамерних печах Рідгамера для випалювання електродних заготовок, що забезпечує дотримання санітарно-гігієнічних норм та нормативів на викиди.

7. На підставі вивчення кінетики процесу окиснення монооксиду вуглецю киснем повітря на окисдно-марганцевому каталізаторі на основі дешевого природного цеоліту розраховано конструктивні характеристики каталітичного реактора. Розроблений контейнер з каталізатором, що чинить технологічно прийнятний гідравлічний опір руху димових газів, запропоновано розміщувати у вогневих каналах камер, які підігріваються димовими газами, багатокамерних печей Рідгамера для випалювання електродних заготовок, що є інноваційним технічним рішенням проблеми очистки димових газів від монооксиду вуглецю. Екологічну безпечність застосування  $\text{MnO}_2$  каталізатора на основі цеоліту аргументовано отриманням каталізатора з відпрацьованих сорбентів для очищення марганцевмісної природної води та можливістю його утилізації без регенерації в технологіях отримання інших промислових продуктів з використанням у новітніх природоохоронних заходах.

8. Показано можливість одночасного вирішення складної екологічної проблеми знешкодження відпрацьованих електролітів і травильних розчинів шляхом застосування отриманого феритного шламу в якості дешевого та доступного каталізатора знешкодження монооксиду вуглецю. Перспективністю використання в якості каталізаторів феритів з наперед заданою ефективністю є їх низька чутливість до каталітичних отрут, а також інертність та стійкість у довкіллі, що не буде створювати проблем з його утилізацією після використання.

9. Запропоновано в якості фіксатора частинок каталізатора використовувати газобетон, котрий має розвинену пористу структуру, що дозволяє не лише забезпечувати максимальний контакт між реагуючими середовищами, а й значно спростити формування робочого простору в реальних установках знешкодження монооксиду вуглецю. Розташування газобетонних блоків з каталізатором безпосередньо на вуглецевому матеріалі пересипки в печах випалювання електродної продукції є інноваційним технічним рішенням проблеми високоефективної очистки димових газів від монооксиду вуглецю та смолистих речовин, що забезпечується можливістю утилізації блоків після відпрацювання на підприємствах електродної промисловості та, в цілому, приведе до зниження матеріальних витрат на виробництві та збереження природних ресурсів.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Іваненко О. І., Гомеля М. Д., Панов Є. М., Вагін А. В., Лелека С. В. Підвищення екологічної безпеки ПрАТ «Український графіт» шляхом зниження викидів монооксиду вуглецю. Київ: Видавничий дім «Кондор». 2020. 138 с.
2. Радовенчик В. М., Іваненко О. І., Радовенчик Я. В., Крисенко Т. В. Застосування феритних матеріалів в процесах очищення води. Біла Церква: Видавництво О. В. Пшонківський. 2020. 215 с.
3. Панов Е. Н., Шилович И. Л., Иваненко Е. И., Буряк В. В. Определение состава газовых выбросов обжиговых печей при производстве электродов // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. 2012. № 1(9). С. 75–77.
4. Панов Е. Н., Шилович И. Л., Иваненко Е. И., Буряк В. В. Тепловые и химические аспекты образования СО в процессе обжига электродов // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2012. № 4/6 (58). С. 15–18.
5. Panov Ye., Gomelia N., Ivanenko O., Vahin A., Leleka S. Estimation of the effect of temperature, the concentration of oxygen and catalysts on the oxidation of the thermoanthracite carbon material // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2019. № 2/6 (98). P. 43–50.
6. Panov Ye., Gomelia N., Ivanenko O., Vahin A., Leleka S. Assessment of the effect of oxygen and carbon dioxide concentrations on gas evolution during heat treatment of thermoanthracite carbon material // Journal of Ecological Engineering. 2020. № 21(2). P. 139–149.
7. Ivanenko O., Gomelya N., Panov Ye. Evaluation of the influence of the catalysts application on the level of emissions of carbon monoxide in the manufacture of electrodes // Technology audit and production reserves. 2020. № 4/3(54). P. 4–11.
8. Іваненко О. І., Носачова Ю. В., Оверченко Т. А., Наконечна М. В. Особливості застосування каталізаторів різних типів в процесах знешкодження монооксиду вуглецю димових газів // Вісник Національного технічного університету

України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. 2020. №1(19). С. 22–42.

9. Ivanenko O. Implementation of risk assessment for critical infrastructure protection with the use of risk matrix // ScienceRise. 2020. № 3. P. 26–38.

10. Іваненко О. І., Гомеля М. Д., Панов Є. М. Розробка заходів зі зниження викидів монооксиду вуглецю димових газів печей випалювання під час виробництва електродів // Вчені записки Таврійського національного університету імені В. І. Вернадського. Серія: Технічні науки. 2020. Том 31(70). № 4. С. 170–179.

11. Іваненко О. І., Гомеля М. Д., Панов Є. М., Оверченко Т. А. Технічні рішення по зниженню викидів монооксиду вуглецю з димовими газами печей для випалювання електродів // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Нові рішення у сучасних технологіях. 2020. № 3(5). С. 45–52.

12. Іваненко О. І. Підхід до національної оцінки ризиків для критичної інфраструктури // Вісник Херсонського національного технічного університету. 2020. № 2(73). С. 9–22.

13. Ivanenko O., Radovenchyk V., Radovenchyk I. Neutralization of carbon monoxide by magnetite-based catalysts // Technology audit and production reserves. 2020. № 5/3(55). P. 24–28.

14. Ivanenko O., Radovenchyk V., Overchenko T., Radovenchyk I. Integrated use of magnetite in environmental protection measures // ScienceRise. 2020. № 5. P. 57–65.

15. Karvatskii A., Lazariev T., Leleka S., Mikulionok I., Ivanenko O. Determination of parameters of the carbon-containing materials gasification process in the rotary kiln cooler drum // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2020. № 4/8(106). P. 65–76.

16. Іваненко О. І., Крисенко Д. А., Крисенко Т. В., Тобілко В. Ю. Використання природного цеоліту Сокирницького родовища для отримання оксидно-марганцевого каталізатора окиснення монооксиду вуглецю // Вісник Херсонського національного технічного університету. 2020. № 3(74). С. 26–37.

17. Panov Ye., Gomelya N., Ivanenko O., Vahin A., Leleka S. Determination of the conditions for carbon materials oxidation with carbon monoxide formation at high temperatures // *Chemistry & Chemical Technology*. 2020. №14(4). P. 545–552.
18. Панов Є. М., Карвацький А. Я., Лелека С. В., Мікульонок І. О., Іваненко О. І. Сучасний стан проблеми складання колон заготовок електродів для їх графітування в печах прямого нагрівання // *Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»*. Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. 2020. № 3 (19). С. 7–12.
19. Ivanenko O., Trypolskyi A., Khokhotva O., Strizhak P., Leleka S., Mikulionok I. The kinetic parameters of the smoke gases purification process from carbon monoxide on a zeolite-based manganese oxide catalyst // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020. № 6/6(108). P. 50–58.
20. Іваненко О. І., Трипольський А. І., Гомеля М. Д., Радовенчик В. М. Кінетика процесу каталітичного окиснення монооксиду вуглецю на оксидно-марганцевому каталізаторі на основі цеоліту // *Збірник наукових праць Національного гірничого університету*. 2020. № 62. С. 126–138.
21. Іваненко О. І., Носачова Ю. В., Крисенко Т. В. Комплексне використання природного кліноптилоліту в технологіях захисту навколишнього середовища // *Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»*. Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. 2020. № 4(19). С. 66–82.
22. Іваненко О. І., Радовенчик В. М. Використання феритного методу для очищення стічних вод від іонів важких металів // *Праці наукової конференції молодих учених «Охорона водного басейну та контроль якості води»*. Інститут колоїдної хімії та хімії води імені А. В. Думанського НАН України: Київ. 2004. С. 30–33.
23. Панов Е. Н., Шилович И. Л., Иваненко Е. И., Буряк В. В. Исследование газовыделений обжиговых печей при производстве электродов // *Матеріали VII Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні»* (8–12 травня 2012 р., Миколаїв). Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова: Миколаїв. 2012. С. 78–80.

24. Gomelya N. D., Ivanenko E. I. The estimation of influence of kinetic factors on content of CO in the process of baking of electrodes // The IX International Youth Science Environmental Forum «Ecobaltica-2012» (29–30 November 2012, St-Petersburg, Russia). Book of abstracts: St-Petersburg. 2012. С. 89.

25. Іваненко О. І., Булгаков Є. С., Ігнат'єва М. В. Оцінка впливу нанесеного на вуглецевий матеріал оксиду марганцю (IV) на інтенсивність окиснення вуглецю // Матеріали XX Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (23 травня 2019 р., Київ). Київ: Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». 2019. С. 54–55.

26. Іваненко О. І., Булгаков Є. С. Оцінка впливу температури, концентрації кисню в газоповітряній суміші на вихід монооксиду вуглецю при термічній обробці вуглецевого матеріалу // Матеріали XIII Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екології та енергозбереження» (20–22 вересня 2019 р., Миколаїв). Миколаїв: Видавець Торубара В. В. 2019. С. 83–84.

27. Іваненко О. І., Оверченко Т. А., Ігнат'єва М. В. Оцінка впливу температури, концентрації кисню на окиснення термоантрацитного вуглецевого матеріалу // Матеріали X Міжнародної науково-практичної конференції «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем» (29–30 квітня 2020 р., Чернігів). Чернігів: Національний університет «Чернігівська політехніка». 2020. С. 104–105.

28. Іваненко О. І., Оверченко Т. А., Ігнат'єва М. В. Оцінка впливу каталізаторів на окиснення термоантрацитного вуглецевого матеріалу // Матеріали XXI Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (21–22 травня 2020 р., Київ). Київ: Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». 2020. С. 162–164.

29. Іваненко О. І., Оверченко Т. А., Наконечна М. В. Застосування технічних рішень для зниження викидів монооксиду вуглецю з димовими газами печей для випалювання електродів // Матеріали X Всеукраїнської науково-практичної Інтернет-конференції «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку»

ТЕБ-2020 (20-29 жовтня 2020 р., Ірпінь). Ірпінь: Університет державної фіскальної служби України. 2020. С. 166–169.

30. Ivanenko O., Radovenchyk V., Overchenko T., Radovenchyk I. Integrated use of magnetite in environmental protection measures // VIII Scientific conference «Fundamental and applied research in modern science» (30 October 2020, Kharkiv). Tallin, Estonia: Scientific Route OÜ. 2020. P. 57–65.

31. Лелека С. В., Карвацький А. Я, Мікульонок І. О., Іваненко О. І., Витвицький В. М. Моделювання енергоефективних та екологічно безпечних процесів графітування електродної продукції в печах Ачесона // VI Міжнародна науково-технічна конференція «Комп'ютерне моделювання та оптимізація складних систем» (4-6 листопада 2020 р., Дніпро). Дніпро: ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет». 2020. С. 47–48.

32. Лелека С. В., Панов Є. М., Карвацький А. Я., Васильченко Г. М., Мікульонок І. О., Борщик С. О., Вагін А. В. Розробка енергоефективних та екологічно безпечних футерівок і теплоізоляції печей електродного виробництва // Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2020. № 3. С. 21–34.

33. Рыбалова О. В., Белоконь К. В. Анализ экологической безопасности выбросов предприятия ОАО "Украинский Графит", содержащих оксид углерода и углеводороды // Проблемы охорони навколишнього природного середовища та екологічної безпеки. 2012. Вип. 34. С. 61–71.

34. Рослый О. Ф., Ефремов В. Н., Федорук А. А., Слышкина Т. В., Рослая Н. А. Оценка профессионального риска нарушений здоровья работников производства электродной продукции // Медицина труда и экология человека. 2015. № 3. С. 167–174.

35. Ефремов В. М., Рослый О. Ф., Слышкина Т. В. Вопросы медицины труда при получении электродной продукции // Уральский медицинский журнал. 2012. № 10. С. 43–47.

36. Лескина Л. М., Головова Н. П., Королева Е. П. Оценка профессионального риска нарушения здоровья работников производства графитовых

изделий с позиции доказательной медицины // Медицина труда и промышленная экология. 2012. № 9. С. 16–22.

37. Янко Э. А. Аноды алюминиевых электролизеров. Москва: Издательский дом «Руды и металлы». 2001. 670 с.

38. Чалых Е. Ф. Оборудование электродных заводов. Москва: Metallurgia. 1990. 238 с.

39. Keller F., Sulger P., Meier M., Severo D., Gusberti V. Specific Energy Consumption in Anode Bake Furnaces // Light Metals. 2010. P. 1005–1010.

40. Akhtar R. J., Meier M. W., Sulger P. O., Fischer W. K., Friedrich R., Janousch T. Anode quality and bake furnace performance of EMAL // Light Metals. 2012. P. 1175–1179.

41. Severo D., Sulger P., Keller F., Meier M. Recent Developments in Anode Baking Furnace Design // Light Metals. 2011. P. 853–858.

42. Молокова Т. Д., Нонишева Н. П., Фокин В. П. и др. Исследование процесса обжига углеродных заготовок в жаростойких контейнерах // Производство электродной продукции: сборник научных трудов. Москва: НИИГрафит. 1984. С. 37–43.

43. Лутков А. И., Калинин Э. В. Особенности обжига углерод-углеродных изделий в электрических печах // Композиционные материалы на основе углерода: сборник научных трудов. Москва: НИИГрафит. 1991. С. 14–16.

44. Riedhammer. Ring Pit Furnaces for Baking of high quality Anodes – an Overview. [Электронный ресурс]. Режим доступа: [http://www.riedhammer.de/system/00/01/42/14219/633776329561250000\\_1.pdf](http://www.riedhammer.de/system/00/01/42/14219/633776329561250000_1.pdf)

45. Bogacki M., Oleniacz R., Mazur M., Szczygłowski P. Air pollution emissions during baking of semi-finished graphite products in a tunnel furnace // Environment Protection Engineering. 2012. № 38(1). P. 15–23.

46. Ефремов В. М., Рослый О. Ф., Боярский А. П. Канцерогенный риск на промышленных предприятиях Челябинской области, производящих электродную продукцию // Здоровье населения и среда обитания. 2013. № 4(241). С. 33–35.



47. Кутузов С. В., Буряк В. В., Деркач В. В., Матвиенко А. А., Панов Е. Н., Гомеля Н. Д., Карвацкий А. Я., Шилович И. Л., Васильченко Г. Н., Даниленко С. В., Лелека С. В., Пулинец И. В., Чирка Т. В., Лазарев Т. В. Мероприятия по снижению выбросов монооксида углерода при производстве электродной продукции на ПАО «Укрграфит». Київ: НТУУ «КПІ», ВПІ ВПК «Політехніка». 2013. 138 с.
48. Максимов В. Ф., Вольф И. В., Винокурова Т. А., Нарметова Г. Р. Очистка и рекуперация промышленных выбросов. Москва: Лесная промышленность. 1989. 415 с.
49. Екологічний паспорт Запорізької області за 2019 р. // Офіційний портал Запорізької обласної державної адміністрації. 185 с. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://www.zoda.gov.ua/article/2509/ekologichniy-pasport-zaporizkoji-oblasti-za-2019-rik.html>
50. Кутузов С. В., Буряк В. В., Чурилин В. И., Панов Е. Н., Шилович И. Л., Гомеля М. Д., Лелека С. В. Экологические аспекты работы печей обжига электродной продукции // Цветные металлы-2012: сборник докладов IV Международного конгресса (5-7 сентября 2012 г., Красноярск, Россия). Красноярск: Версо. 2012. С. 943–947.
51. Лелека С. В., Панов Е. Н., Карвацкий А. Я., Пулинец И. В., Чирка Т. В., Лазарев Т. В. Теплоэлектрическое состояние печей графитирования Ачесона. Київ: НТУУ «КПІ». 2014. 238 с.
52. Педченко А. Ю., Панов Є. М., Карвацький А. Я., Лелека С. В., Лазарев Т. В. Теоретично-експериментальні дослідження печей графітування Кастнера. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського. 2017. 174 с.
53. Касаточкин В. И. Структурная химия углерода и углей. Москва: Академиздатцентр «Наука» РАН. 1969. 307 с.
54. Kutuzov S. V., Buryak V. V., Derkach V. V., Panov Ye. N., Karvatskii A. Ya., Vasil'chenko G. N., Leleka S. V., Chirka T. V., Lazarev T. V. Making the Heat-Insulating Charge of Acheson Graphitization Furnaces More Efficient // Refractories and Industrial Ceramics. 2014. № 55(1). P. 15–16.

55. Санников А. К., Сомов А. Б., Ключников В. В., Молокова Т. Л., Знамеровский В. Ю. Производство электродной продукции. Москва: Металлургия. 1985. 129 с.
56. Чирка Т. В., Васильченко Г. М., Панов Е. Н., Лелека С. В., Карвацкий А. Я. Фізичні властивості вуглецевих сипучих матеріалів. Київ: НТУУ «КПІ», Видавництво «Політехніка». 2016. 152 с.
57. Знамеровский В. Ю., Яшкина В. В. Влияние удельного электросопротивления пересыпки на температурный режим печи графитации // Цветные металлы. 1985. № 2. С. 39–41.
58. Шулепов С. В. Физика углеграфитовых материалов. Москва: Металлургия. 1972. 256 с.
59. Знамеровский В. Ю., Коцюр В. А., Сандер Г. В. Исследование газовыделений из печей графитации // Совершенствование технологии электродного производства: Сборник научных трудов. Москва: НИИГрафит, ГосНИИЭП. 1988. С. 78–82.
60. Гордон Л. В., Скворцов С. О., Лисов В. И. Технология и оборудование лесохимических производств. Москва: Лесная промышленность. 1988. 360 с.
61. Соседов В. П., Чалых Е. Ф. Графитация углеродистых материалов. Москва: Металлургия. 1987. 176 с.
62. Чалых Е. Ф. Технология и оборудование электродных и электроугольных предприятий. Москва: Металлургия. 1972. 432 с.
63. Shen C., Zhang M., Li X. Numerical study on the heat recovery and cooling effect by built-in pipes in a graphitization furnace // Applied Thermal Engineering. 2015. № 90. P. 1021–1031.
64. Vedin V., Pirogov V. Improving thermal insulation for graphitization furnaces // Refractories and Industrial Ceramics. 2008. № 49. P. 416–417.
65. Piekło J., Maj M. Analysis of the State of Stress in the Connection of Graphite Electrodes // Archives of Foundry Engineering. 2015. № 15. P. 85–88.

66. Kuznetsov D. M., Korobov V. K. A Comparison of Properties of Electrodes Graphitized by the Acheson and Castner Methods // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2001. № 42. P. 355–359.

67. Карвацкий А. Я., Пулинец И. В., Педченко А. Ю. Исследование электрического контактного сопротивления графита с медью и терморасширенным графитом // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2014. № 5/5(71). С. 45–49.

68. Карвацкий А. Я., Панов Є. Н., Педченко А. Ю., Лелека С. В., Лазарев Т. В., Деркач В. В., Тютюнник О. В. Дослідження впливу конструктивно-технологічних параметрів на процес прямого графітування електродів у печах Кастнера // *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Нові рішення у сучасних технологіях. 2017. № 32 (1254). С. 30–36.

69. Карвацкий А. Я., Педченко А. Ю., Лелека С. В., Лазарев Т. В. Вплив вмісту вологи в теплоізоляційному матеріалі на тепловий стан печі Кастнера // *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. 2018. № 1. С. 24–29.

70. Панов Є. М., Лелека С. В., Карвацкий А. Я., Мікульонок І. О. Энергоресурсоефективне виробництво ізостатичного графіту. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського. 2020. 141 с.

71. Apparatus for graphitizing large electrodes: patent No. US1029121A. Application number: US19090523194 19091018. Filing date: 18.10.1909. Publication date: 11.06.1912. 3 p.

72. Granular disc joints for lengthwise graphitization: patent No. US4086380A. Application number: US19760738671 19761104. Filing date: 04.11.76. Publication date: 25.04.1978. 3 p.

73. Conductive spacer for use in graphitizing carbon bodies by resistance heating: patent No. GB1576337A. Application number: GB19770044091 19771024. Filing date: 04.11.76. Publication date: 08.10.80. 4 p.

74. Granular disc joints for lengthwise graphitization: patent No. CA1077255A. Application number: CA19770289923 19771031. Filing date: 04.11.1976. Publication date: 31.10.1977. 3 p.

75. Granular disc joints for lengthwise graphitization: patent No. AR221688A1. Application number: AR19770269769 19770928. Publication date: 13.01.1981.

76. Granular disc joints for lengthwise graphitization: patent No. ES463763A1. Application number: ES19770463763 19771102. Filing date: 02.11.77. Publication date: 16.06.1978. 13 p.

77. Movable graphitizing furnace: patent No. US4916714A. Application number: US19880286953 19881024. Filing date: 29.04.1987. Publication date: 10.04.1990. 12 p.

78. Apparatus for lengthwise graphitization (LWG) of carbon electrode bodies: patent No. US5631919A. Application number: US19950561369 19951121. Filing date: 21.11.1995. Publication date: 20.05.1997. 23 p.

79. Apparatus and method for the lengthwise graphitization of carbon electrode bodies: patent No BR9605639A. Application number: BR19969605639 19961120. Filing date: 20.11.1996. Publication date: 18.08.1998. 62 p.

80. Apparatus for Lengthwise Graphitization (LWG) of Carbon Electrode Bodies: patent No CA2190680A1. Application number: CA19962190680 19961119. Publication date: 22.05.1997.

81. Apparatus for lengthwise graphitization (LWG) of carbon electrode bodies: patent No CN1164636A. Application number: CN19961023339 19961120. Publication date: 12.11.1997. 30 p.

82. Longitudinal graphite growing device for carbon electrode body: patent No JPH09184686A. Application number: JP19960309763 19961120. Publication date: 15.07.1997. 17 p.

83. Apparatus and method for the lengthwise graphitization of carbon electrode bodies: patent No KR970028409A. Application number: KR19960055535 19961120. Publication date: 24.06.1997. 8 p.

84. Method for longitudinal graphite coating of bodies of carbon electrodes and device which implements said method: patent No RU2129340C1. Application number: RU19960122394 19961119. Filing date: 19.11.1996. Publication date: 20.04.1999. 29 p.

85. Apparatus and method for the lengthwise graphitization of carbon electrode bodies: bulletin No EP0775679A2 Application number: EP19960308309 19961118. Filing date: 18.11.1996. Publication date: 28.05.1997. 25 p.

86. Apparatus and method for the lengthwise graphitization of carbon electrode bodies: bulletin No DE69611971T2. Application number: DE1996611971T 19961118. Filing date: 21.11.1995. Publication date: 19.07.2001. 31 p.

87. Apparatus and method for the lengthwise graphitization of carbon electrode bodies: bulletin No ES2156984T3. Application number: ES19960308309T 19961118. Filing date: 18.11.1996. Publication date: 28.05.1997. 25 p.

88. Method of and furnace for longitudinally graphitising carbonaceous bodies: bulletin No PL317091A1. Application number: PL19960317091 19961120. Publication date: 26.05.1997.

89. A furnace for the lengthwise graphitization (LWG) of carbon bodies: bulletin No TW346538B. Application number: TW19970100105 19970107. Publication date: 01.12.1998. 40 p.

90. Graphitization furnace: patent No US5299225A. Application number: US19920886062 19920520. Filing date: 20.05.1992. Publication date: 29.03.1994. 19 c.

91. Graphitization furnace: patent No US4015068A. Application number: US19750624274 19751020. Filing date: 20.10.1975. Publication date: 29.03.1977. 5 p.

92. Graphitization furnace: patent No CA1058832A. Application number: CA19750241172 19751205. Publication date: 24.07.1979. 11 p.

93. Graphitierungsöfen: patent No DE2457923A1. Application number: DE19742457923 19741207. Filing date: 07.12.1974. Publication date: 10.06.1976. 10 p.

94. Four de graphitage: patent No FR2293399A1. Application number: FR19750037324 19751205. Filing date: 05.12.1975. Publication date: 02.07.1976. 9 p.

95. Graphitising furnace: patent No GB1470496A. Application number: GB19750049544 19751202. Filing date: 02.12.1975. Publication date: 14.04.1977. 5 p.

96. Method for electric resistance gasket creation (versions): patent No RU2343112C1. Application number: RU20070118260 20070517. Filing date: 17.05.2007. Publication date: 10.01.2009. 11 p.

97. System for reduction in temperature variation during lengthwise graphitization of carbon bodies: bulletin No WO0178460A1. Application number: WO2000US09528 20000410. Filing date: 10.04.2000. Publication date: 18.10.2001. 24 p.
98. Method of fabricating seals: patent No RU2076085C1. Application number: SU19925034640 19920330. Filing date: 30.03.1992. Publication date: 27.03.1997. 7 p.
99. Mikulionok I. O. Design of Flange Connections of Chemical Production Equipment (Review of Patents) // Chemical and Petroleum Engineering. 2020. № 56(1–2). P. 74–81.
100. Крутский Ю. Л. Производство углеграфитовых материалов. Новосибирск: Издательство НГТУ. 2012. 116 с.
101. Виленский Т. В., Хзмалян Д. М. Динамика горения пылевидного топлива. Москва: Энергия. 1978. 248 с.
102. Матковский П. Е., Седов И. В., Савченко В. И., Яруллин Р. С. Технологии получения и переработки синтез-газа // Газохимия. 2011. № 3–4(19–20). С. 77–84.
103. Ковалев В. Е., Гусев А. Л., Шалимов Ю. Н. Оптимизация процессов получения синтез-газа с позиций экономики // Альтернативная энергетика и экология. 2010. № 6(86). С. 20–25.
104. Liu X. J., Zhang W. R., Park T. J. Modelling coal gasification in an entrained flow gasifier // Combustion Theory and Modelling. 2001. Vol. 5. P. 595–608.
105. Choi Y. C., Li X. Y., Park Y. J., Kim J. H., Lee J. G. Numerical study on the coal gasification characteristic in an ettrained flow coal gasifier // Fuel. 2001. Vol. 80(15). P. 2193–2201.
106. Shi S.-P., Zitney S. E., Shahnam M., Syamlaland M. W. A. Rogers Modelling coal gasification with CFD and discrete phase method // Journal of the Energy Institute. 2006. Vol. 79, № 4. P. 217–221.
107. Watanabe H., Otaka M. Numerical simulation of coal gasification in entrained flow coal gasifier // Fuel. 2006. Vol. 85. P. 1935–1943.
108. Wu Y., Zhang J., Smith P. J., Zhang H., Reid C., Lv J., Yue G. Three-Dimensional Simulation for an Entrained Flow Coal Slurry Gasifier // Energy Fuels. 2010. Vol. 24. P. 1156–1163.

109. Liu H., Cattolica R. J., Seiser R. Operating parameter effects on the solids circulation rate in the CFD simulation of a dual fluidized-bed gasification system // *Chemical Engineering Science*. 2016. Vol. 169. № 21. P. 235–245.
110. Zhang Y., Lei F., Xiaol Y. Computational fluid dynamics simulation and parametric study of coal gasification in a circulating fluidized bed reactor // *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. 2015. Vol. 10. № 2. P. 307–317.
111. Zhong W., Yu A., Zhou G., Xie J., Zhang H. CFD simulation of dense particulate reaction system: Approaches, recent advance sand applications // *Chemical Engineering Science*. 2016. Vol. 140. P. 16–43.
112. Wu Y., Liu D., Ma J., Chen X. Three-dimensional Eulerian-Eulerian Simulation of Coal Combustion under Air Atmosphere in a Circulating Fluidized Bed Combustor // *Energy & Fuels*. 2017. Vol. 31. № 8. P. 7952–7966.
113. Sharma V., Agarwal V. K. Numerical simulation of coal gasification in a circulating fluidized bed gasifier // *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2019. Vol. 36. № 3. P. 1289–1301.
114. Peng L., Wu Y., Wang C., Gao J., Lan X. 2.5D CFD simulations of gas-solids flow in cylindrical CFB risers // *Powder Technology*. 2016. Vol. 291. P. 229–243.
115. Chui E. H., Majeski A. J., Lu D. Y., Hughes R., Gao H., McCalden D. J., Anthony E. J. Simulation of Entrained Flow Coal Gasification // *Energy Procedia*. 2009. № 1. P. 503–509.
116. Panov E. N., Karvatskii A. Ya., Shilovich T. B., Lazarev T. V., Moroz A. S. Mathematical Model of Solid-Fuel Gasification in a Fluidized Bed // *Chemical and Petroleum Engineering*. 2014. Vol. 50. № 5–6. P. 312–322.
117. Anetor L., Osakue E., Odetunde C. Reduced Mechanism Approach of Modeling Premixed Propane-Air Mixture Using ANSYS Fluent // *Engineering Journal*. 2011. Vol. 16. № 1. P. 67–86.
118. Gri mech 3.0 chemkin. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/version30/files30/grimech30.dat>

119. Cantera is an open-source suite of tools for problems involving chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://cantera.org/>
120. Slavinskaya N., Braun-Unkhoff M., Frank P. Reduced Reaction Mechanisms for Methane and Syngas Combustion in Gas Turbines // Journal of Engineering for Gas Turbines and Power. 2008. Vol. 130(2): 021504. 6 p.
121. ANSYS. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://www.ansys.com/>
122. MFIX. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://mfix.netl.doe.gov/>
123. McBride B. J., Gordon S. Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications II. Users Manual and Program Description; NASA RP 1311; National Aeronautics and Space Administration: 1996.
124. Бірюков Д. С., Кондратов С. І. Зелена книга з питань захисту критичної інфраструктури в Україні: збірник матеріалів міжнародних експертних нарад; за загальною редакцією О. М. Суходолі. Київ: Національний інститут стратегічних досліджень. 2016. 176 с.
125. Кодекс цивільного захисту України. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://zakon3.rada.gov.ua/laws/show/5403-17>
126. UNISDR. 2009 UNISDR Terminology on Disaster Risk Reduction, United Nations International Strategy for Disaster Reduction. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://www.unisdr.org/files/7817UNISDRTerminologyEnglish.pdf>
127. Опара Н. М., Дударь Н. І. Чадний газ: вплив на організм людини, способи індивідуального захисту і безпечної поведінки / Аспекти безпеки праці, життя та довкілля людини: тези доповідей VI регіональної міжвузівської науково-практичної конференції (Полтава, 28 березня 2013 р.). Полтава: ПДАА. 2013. С. 42–45.
128. ISO31000:2009 – Risk management. Principles and guidelines. International Organization for Standardization, 2009.
129. 2011 Global Assessment Report on Disaster Risk Reduction. Revealing Risk, Redefining Development. United Nations 2011. [Електронний ресурс]. Режим доступу: [www.preventionweb.net/gar](http://www.preventionweb.net/gar)



130. World Bank 2010. Natural hazards, unnatural disasters: The economics of effective prevention. Washington: World Bank and United Nations, Gupta. 2011. 587 p.
131. Биченок М. М., Іванюта С. П., Яковлев Є. О. Про комплексне оцінювання ризиків життєдіяльності у потенційно небезпечних регіонах // Екологія і ресурси: збірник наукових праць Інституту проблем національної безпеки. Київ: Національний інститут стратегічних досліджень. 2007. № 17. С. 33–42.
132. Лещинський О. Л., Школьний О. В. Економічний ризик та методи його вимірювання. Київ: Дельта. 2005. 112 с.
133. Bernstein P. L. Against the Gods: The Remarkable Story of Risk. John Wiley & Sons. 1996. 383 p.
134. Morgan M. G., Henrion M. Uncertainty: A Guide to Dealing with Uncertainty in Quantitative Risk and Policy Analysis. Cambridge: Cambridge University Press. 1990. 344 p.
135. Іванюта С. П. Екологічні і техногенні загрози у зоні військового конфлікту на сході України // Стратегічна панорама. 2017. № 1. С. 53–60.
136. Качинський А. Б. Безпека, загрози і ризик: наукові концепції та математичні методи. Київ: Національний інститут стратегічних досліджень, Національна академія служби безпеки України. 2004. 472 с.
137. Beck U. World Risk Society. Cambridge: Polity Press. 1998. 425 p.
138. Довгий С. О., Іванченко В. В., Коржнев М. М., Курило М. М., Трофимчук О. М., Чумаченко С. М., Яковлев Є. О., Беліцька М. В. Асиміляційний потенціал геологічного середовища України та його оцінка; НАН України, Інститут телекомунікацій і глобального інформаційного простору. Київ: Ніка-Центр. 2016. 176 с.
139. Іванюта С. П., Качинський А. Б. Екологічна та природно-техногенна безпека України: регіональний вимір загроз і ризиків. Київ: Національний інститут стратегічних досліджень. 2012. 308 с.
140. Інформаційно-аналітична довідка про виникнення НС в Україні протягом 2016 року. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://www.dsns.gov.ua/ua/Dovidka-za-kvartal/57279.html>

141. Інформаційно-аналітична довідка про виникнення НС в Україні протягом I кварталу 2017 року. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://www.dsns.gov.ua/ua/Dovidka-za-kvartal/61431.html>
142. ОБСЄ закликала захистити важливі об'єкти інфраструктури на Донбасі. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://www.theinsider.ua/politics/593595f08e98b/>
143. International Decade for Natural Disasters Reduction. Yokohama Strategy and Plan of Action for a safer world. In: World conference on natural disaster reduction, Yokohama, Japan. 1994.
144. Sendai Framework for Disaster Risk Reduction 2015–2030. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://www.unisdr.org>
145. Igoshina A. V., Nikolenko V. Yu., Tyschchenko G. V., Nikolenko O. Yu. The Main Autonomic-Vestibular Disorders in Toxic Hypoxic Encephalopathy after Acute Poisoning with Carbon Monoxide and Methane in Coal Miners // International neurological journal. 2015. № 5(75). P.143–148.
146. Курсов С. В. Монооксид углерода: физиологическое значение и токсикология // Медицина неотложных состояний. 2015. № 6(69). С. 9–16.
147. Зобнин Ю. В., Саватеева-Любимова Т. Н., Коваленко А. Л., Петров А. Ю., Васильев С. А., Батоцыренов Б. В., Романцов М. Г. Отравление монооксидом углерода (угарным газом) / под общ. ред. Ю. В. Зобнина. Санкт-Петербург: Тактик-Студио. 2011. 86 с.
148. Gorman D., Drewry A., Huang Y. L., Sames C. The clinical toxicology of carbon monoxide // Toxicology. 2003. № 187. P. 25–38.
149. Townsend C. L., Maynard R. L. Effects on health of prolonged exposure to low concentrations of carbon monoxide // Occupational and Environmental Medicine. 2002. № 59(10). P. 708–711.
150. Dart R. C. Medical toxicology. Philadelphia: Williams & Wilkins. 2004. 1169 p.

151. Лукьянова Л. Д. Роль биоэнергетических нарушений в патогенезе гипоксии // Патологическая физиология и экспериментальная терапия. 2004. № 2. С. 2–11.
152. Carbon monoxide – the silent killer. The Royal Society for the Prevention of Accidents. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.rosipa.com/home-safety/advice/carbon-monoxide-safety/>
153. Carbon Monoxide Poisoning. American Red Cross. [Электронный ресурс]. Режим доступа: [http://www.redcross.org/images/MEDIA\\_CustomProductCatalog/m4340092\\_FireCOFactSheet.pdf](http://www.redcross.org/images/MEDIA_CustomProductCatalog/m4340092_FireCOFactSheet.pdf)
154. Павлович Л. Б., Титова О. О. Экологические проблемы металлургического производства: учебное пособие. Новокузнецк: Издательский центр СибГИУ. 2015. 211 с.
155. Kašpar J., Fornasiero P., Hickey N. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives // Catalysis Today. 2003. № 77(4). P. 419–449.
156. Patel D. M., Kodgire P., Dwivedi A. H. Low temperature oxidation of carbon monoxide for heat recuperation: A green approach for energy production and a catalytic review // Journal of Cleaner Production. 2019. 97 pp.
157. Brokaw R. S. Ignition kinetics of carbon monoxide-oxygen reaction // Symposium (International) on Combustion. 1967. № 11(1). P. 1063–1073.
158. Schiller F., Ilyn M., Pérez-Dieste V., Escudero C., Huck-Iriart C., del Arbol N. R., Hagman B., Merte L. R., Bertram F., Shipilin M., Blomberg S., Gustafson J., Lundgren E., Ortega J. E. Catalytic oxidation of carbon monoxide on a curved Pd crystal: spatial variation of active and poisoning phases in stationary conditions // Journal of the American Chemical Society. 2018. № 140(47). P. 16245–16252.
159. Yoshida T., Murayama T., Sakaguchi N., Okumara M., Ishida T., Haruta M. Carbon Monoxide Oxidation by Polyoxometalate-Supported Gold Nanoparticulate Catalysts: Activity, Stability, and Temperature-Dependent Activation Properties // Angewandte Chemie (International edition in English). 2018. № 57(6). P. 1523–1527.

160. Мамуня Є. П., Юрженко М. В., Лебедєв Є. В., Левченко В. В., Черваков О. В., Матковська О. К., Свердліковська О. С. Електроактивні полімерні матеріали. Київ: Альфа Реклама. 2013. 402 с.

161. Ishida T., Murayama T., Taketoshi A., Haruta M. Importance of size and contact structure of gold nanoparticles for the genesis of unique catalytic processes // *Chemical Reviews*. 2020. № 120(2). P. 464–525.

162. Kolobova E., Kotolevich Y., Pakrieva E., Mamontov G., Farias M. H., Bogdanchikova N., Cortes Corberan V., Pestryakov A. Causes of activation and deactivation of modified nanogold catalysts during prolonged storage and redox treatments // *Molecules*. 2016. № 21(4). P. 486–498.

163. Korablev V., Chechevichkin A., Boricheva I., Samonin V. Structure and morphological properties of clinoptilolite modified by manganese dioxide // *St. Petersburg Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics*. 2017. № 13(1). P. 63–70.

164. Fu Z., Liu L., Song Y., Ye Q., Cheng S., Kang T., Dai H. Catalytic oxidation of carbon monoxide, toluene, and ethyl acetate over the xPd/OMS-2 catalysts: Effect of Pd loading // *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. 2017. № 11(2). P. 185–196.

165. Cifuentes B., Bustamante F., Cobo M. Single and Dual Metal Oxides as Promising Supports for Carbon Monoxide Removal from an Actual Syngas: The Crucial Role of Support on the Selectivity of the Au–Cu System // *Catalysts*. 2019. № 9(10). P. 852.

166. Ammendola P., Lisi L., Ruoppolo G. Partial Oxidation of Tar into Syngas over Rh-Based Catalysts // *Combustion Science and Technology*. Eighth Mediterranean Combustion Symposium. 2014. № 186(4–5). P. 563–573.

167. Боресков Г. К. Катализ. Вопросы теории и практики. Избранные труды. Новосибирск: Наука. 1987. 536 с.

168. Den Van Berg J., Brans-Brabant J. H. L. M., van Dillen A. J., Flach J. C., Geus J. W. Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over  $\text{Ag}_{0.35}\text{V}_2\text{O}_5$  // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. 1982. № 86(1). P. 43–45.

169. Den Van Berg J., Brans-Brabant J. H. L. M., van Dillen A. J., Geus J. W., Lammers M. J. J. The effect of oxidation of  $\text{Cu}_{0.35}\text{V}_2\text{O}_5$  on its activity in the catalytic

oxidation of carbon monoxide // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. 1983. № 87(12). P. 1204–1207.

170. Kayode Abdul-Kareem H., Hudgins R. R., Silveston P. L. Forced cycling of the catalytic oxidation of CO over a  $V_2O_5$  catalyst – II Temperature cycling // *Chemical Engineering Science*. 1980. № 35(10). P. 2085–2088.

171. Silveston P. L., Hudgins R. R. *Periodic Operation of Chemical Reactors*. Butterworth-Heinemann. 2012. 792 p.

172. Hughes M. F., Hill G. R. Rate law and mechanism for the oxidation of carbon monoxide over a vanadium oxide catalyst // *The Journal of Physical Chemistry*. 1955. № 59(5). P. 388–391.

173. Reddy B. M., Ganesh I., Reddy E. P. Study of Dispersion and Thermal Stability of  $V_2O_5/TiO_2-SiO_2$  Catalysts by XPS and Other Techniques // *The Journal of Physical Chemistry*. 1997. № 101(10). P. 1769–1774.

174. Zhu G., Qu Z., Zhuang G., Xie Q., Meng Q., Wang J. CO Oxidation by Lattice Oxygen on  $V_2O_5$  Nanotubes // *The Journal of Physical Chemistry*. 2011. № 115(30). P. 14806–14811.

175. Su D., Schlögl R. Thermal Decomposition of Divanadium Pentoxide  $V_2O_5$ : Towards a Nanocrystalline  $V_2O_3$  Phase // *Catalysis Letters*. 2002. № 83(3–4). P. 115–119.

176. Abdul-Kareem H. K., Jain A. K., Silveston P. L., Hudgins R. R. Harmonic behaviour of the rate of catalytic oxidation of CO under cycling conditions // *Chemical Engineering Science*. 1980. № 35(1–2). P. 273–282.

177. Reddy E. P., Varma R. S. Preparation, characterization, and activity of  $Al_2O_3$ -supported  $V_2O_5$  catalysts // *Journal of Catalysis*. 2004. № 221(1). P. 93–101.

178. Wierzchowski P. T., Zatorski L. W. Kinetics of catalytic oxidation of carbon monoxide and methane combustion over alumina supported  $Ga_2O_3$ ,  $SnO_2$  or  $V_2O_5$  // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2003. № 44(1). P. 53–65.

179. Dey S., Dhal G. C. Cerium catalysts applications in carbon monoxide oxidations // *Materials Science for Energy Technologies*. 2020. Vol. 3. P. 6–24.

180. Toghroli A., Shariati M., Rehan M. B. K., Ibrahim Z. Investigation on composite polymer and silica fume–rubber aggregate pervious concrete // *Fifth International*

Conference on Advances in Civil, Structural and Mechanical Engineering, CSM. 2017. P. 95–99.

181. Li D., Toghroli A., Shariati M., Sajedi F., Bui D. T., Kianmehr P., Mohamad E. T., Khorami M. Application of polymer, silica-fume and crushed rubber in the production of Pervious concrete // *Smart Structures and Systems*. 2020. № 23(2). P. 207–214.

182. Fuller M. J., Warwick M. E. The catalytic oxidation of carbon monoxide on tin (IV) oxide // *Journal of Catalysis*. 1973. № 29(3). P. 441–450.

183. Fuller M. J., Warwick M. E. The catalytic oxidation of carbon monoxide on  $\text{SnO}_2\text{-CuO}$  gels // *Journal of Catalysis*. 1974. № 34(3). P. 445–453.

184. Bai X., Chai S., Liu C., Ma K., Cheng Q., Tian Y., Ding T., Jiang Z., Zhang J., Zheng L., Li X. Insight into Copper Oxide-Tin Oxide Catalysts for the Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide: Identification of Active Copper Species and a Reaction Mechanism // *ChemCatChem*. 2017. № 9(16). P. 3226–3235.

185. Wang X., Tian J. S., Zheng Y. H., Xu X. L., Liu W. M., Fang X. Z. Tuning  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Surface with  $\text{SnO}_2$  to Prepare Improved Supports for Pd for CO Oxidation // *ChemCatChem*. 2014. № 6(6). P. 1604–1611.

186. Tian J. S., Peng H. G., Xu X. L., Liu W. M., Ma Y. H., Wang X., Yang X. J. High surface area  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  pyrochlore as a novel, active and stable support for Pd for CO oxidation // *Catalysis Science & Technology*. 2015. № 5(4). P. 2270–2281.

187. Li Y. R., Peng H. G., Xu X. L., Peng Y., Wang X. Facile Preparation of Mesoporous Cu-Sn Solid Solution as Active Catalysts for CO Oxidation // *RSC Advances*. 2015. № 33. P. 25625–26451.

188. Xu X. L., Sun X. F., Han H., Peng H. G., Liu W. M., Peng X., Wang X., Yang X. J. Improving water tolerance of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  by  $\text{SnO}_2$  addition for CO oxidation // *Applied Surface Science*. 2015. № 355. P. 1254–1260.

189. Xu X., Liu F., Han X., Wu Y., Liu W., Zhang R., Zhang N., Wang X. Elucidating the promotional effects of niobia on  $\text{SnO}_2$  for CO oxidation: developing an XRD extrapolation method to measure the lattice capacity of solid solutions // *Catalysis Science & Technology*. 2016. № 14. P. 5221–5758.

190. Xu X. L., Zhang R. B., Zeng X. R., Han X., Li Y. C., Liu Y., Wang X. Effects of La, Ce, and Y Oxides on SnO<sub>2</sub> Catalysts for CO and CH<sub>4</sub> Oxidation // ChemCatChem. 2013. № 5(7). P. 2025–2036.
191. Yu J., Zhao D., Xu X. L., Wang X., Zhang N. Study on RuO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>: Novel and Active Catalysts for CO and CH<sub>4</sub> Oxidation // ChemCatChem. 2012. № 4(8). P. 1122–1132.
192. Xu X., Liu F., Huang J., Luo W., Yu J., Fang X., Lebedeva O. E., Wang X. The Influence of RuO<sub>2</sub> Distribution and Dispersion on the Reactivity of RuO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> Composite Oxide Catalysts Probed by CO Oxidation // ChemCatChem. 2019. № 11(10). P. 2473–2483.
193. Алтунина Л. К. и др. Каталитические, сорбционные, микробиологические и интегрированные методы для защиты и ремедиации окружающей среды / Под редакцией О. П. Таран, В. П. Пармона. Новосибирск: Издательство СО РАН. 2013. 298 с.
194. Chin S. Y., Williams C. T., Amiridis M. D. FTIR Studies of CO Adsorption on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- and SiO<sub>2</sub>-Supported Ru Catalysts // The Journal of Physical Chemistry. 2006. № 110(2). P. 871–882.
195. Li J., Liu Z., Cullen D. A., Hu W., Huang J., Yao L., Peng Z., Liao P., Wang R. Distribution and Valence State of Ru Species on CeO<sub>2</sub> Supports: Support Shape Effect and Its Influence on CO Oxidation // ACS Catalysis. 2019. № 9(12). P. 11088–11103.
196. Nosrati A., Zandi Y., Shariati M., Khademi K., Darvishnezhad Aliabad M., Marto A., Mu'azu M. A., Ghanbari E., Mahdizadeh M. B., Shariati A., Khorami M. Portland cement structure and its major oxides and fineness // Smart Structures and Systems. 2018. № 22(4). P. 425–432.
197. Garner W. E. The reduction of oxides by hydrogen and carbon monoxide // Journal of the Chemical Society. 1947. № 234. P. 1239–1244.
198. Tatarchuk T. Catalytic oxidation of carbon monoxide on lithium-zinc ferrites with a spinel structure // Ekologia i Technika. 2014. № 22(2). С. 70–75.
199. Deraz N. M. Catalytic oxidation of carbon monoxide on non-doped and zinc oxide-doped nickel–alumina catalysts // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2003. № 218(1–3). P. 213–223.

200. Conner W. C., Bennett C. O. Carbon monoxide oxidation on nickel oxide // *Journal of Catalysis*. 1976. № 41(1). P. 30–39.
201. Гетерогенный катализ в химической промышленности: Материалы Всесоюзного совещания, 1953 г. Москва. 1955. С. 5–28.
202. Марголис Л. Я. Гетерогенное каталитическое окисление углеводородов. Ленинград: Химия. 1967. 364 с.
203. Семни Г. Л., Черкапин А. Е., Кейер Н. П. Окисление окиси углерода на закиси никеля и твердых растворах  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 1974. № 1. P. 253–259.
204. Shobaky G. E., P. C. Gravelle, Teichner S. J. Influence of the surface structure of a nickel oxide catalyst on the mechanism of the room-temperature oxidation of carbon monoxide // *Journal of Catalysis*. 1969. № 14(1). P. 4–22.
205. Singhania A., Gupta S. M. Nickel Nanocatalyst Ex-Solution from Ceria-Nickel Oxide Solid Solution for Low Temperature CO Oxidation // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2018. № 18(7). P. 4614–4620.
206. Tang C., Li J., Yao X., Sun J., Cao Y., Zhang L., Gao F., Deng Y., Dong L. Mesoporous  $\text{NiO-CeO}_2$  catalysts for CO oxidation: Nickel content effect and mechanism aspect // *Applied Catalysis A: General*. 2015. № 494. P. 77–86.
207. Yi Y., Zhang P., Qin Z., Yu C., Li W., Qin Q., Li B., Fan M., Liang X., Dong L. Low temperature CO oxidation catalysed by flower-like  $\text{Ni-Co-O}$ : how physicochemical properties influence catalytic performance // *RSC advances*. 2018. № 13. P. 7110–7122.
208. Kim H., Lee H., Yu A., Jeong J. H., Lee Y., Kim M. H., Lee C., Kim Y. D. Synthesis and catalytic activity of electrospun  $\text{NiO/NiCo}_2\text{O}_4$  nanotubes for CO and acetaldehyde oxidation // *Nanotechnology*. 2018. № 29, 17:175702.
209. Xie X., Li Y., Liu Z.-Q., Haruta M., Shen W. Low-temperature oxidation of CO catalysed by  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanorods // *Nature*. 2009. № 458. P. 746–749.
210. Sui C., Xing L., Cai X., Wang Y., Zhou Q., Li M. Co-Supported  $\text{CeO}_2$  Nanoparticles for CO Catalytic Oxidation: Effects of Different Synthesis Methods on Catalytic Performance // *Catalysts*. 2020. № 10(2). 243.



211. Belokon K. V., Belokon Y. A., Kozhemyakin G. B., Matukhno E. V. Environmental assessment of the intermetallic catalysts utilization efficiency for deactivation of the pollutants emitted by electrode production enterprises // Науковий вісник НГУ. 2016. № 3. С. 87–94.
212. Середа Б. П., Белокопъ К. В., Кожемякин Г. Б., Белокопъ Ю. А. Исследование влияния модифицирования Ni-Al сплавов на их каталитические свойства // Вестник ХНАДУ. 2011. Вып. 52. С. 110–114.
213. Lamb A. B., Bray W. C., Frazer J. C. W. The Removal of Carbon Monoxide from Air // The Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 1920. № 12(3). P. 213–221.
214. Jones H. A., Taylor H. S. The Reduction of Copper Oxide by Carbon Monoxide and the Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide in the Presence of Copper and Copper Oxide // The Journal of Physical Chemistry. 1923. № 27(7). P. 623–651.
215. Prasad R., Singh P. A. Review on CO Oxidation Over Copper Chromite Catalyst // Catalysis Reviews: Science and Engineering. 2012. № 54(2). P. 224–279.
216. Beshkar F., Zinatloo-Ajabshir S., Bagheri S., Salavati-Niasari M. Novel preparation of highly photocatalytically active copper chromite nanostructured material via a simple hydrothermal route // PLoS One. 2017. № 12(6):e0158549.
217. Chiu T.-W., Yu B.-S., Wang Y.-R., Chen K.-T., Lin Y.-T. Synthesis of nanosized  $\text{CuCrO}_2$  porous powders via a self-combustion glycine nitrate process // Journal of Alloys and Compounds. 2011. № 509(6). P. 2933–2935.
218. Novikov V. A., Xanthopoulou G. G., Knysh Yu. A., Amosov A. P. Solution Combustion Synthesis of nanoscale Cu-Cr-O spinels: Mechanism, properties and catalytic activity in CO oxidation // Ceramics International. 2017. № 43(15). P. 11733–11742.
219. Mobini S., Meshkani F., Rezaei M. Synthesis and characterization of nanocrystalline copper–chromium catalyst and its application in the oxidation of carbon monoxide // Process Safety and Environmental Protection. 2017. № 107. P. 181–189.
220. Taylor S. H., Rhodes C. The oxidation of carbon monoxide at ambient temperature over mixed copper-silver oxide catalysts // Catalysis Today. 2006. № 114(4). P. 357–361.

221. Avgouropoulos G., Ioannides T. Selective CO oxidation over CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts prepared via the urea-nitrate combustion method // *Applied Catalysis A: General*. 2003. № 244(1). P. 155–167.
222. Skarman B., Grandjean D., Benfield R. E., Hinz A., Andersson A., Wallenberg L. R. Carbon Monoxide Oxidation on Nanostructured CuO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> Composite Particles Characterized by HREM, XPS, XAS, and High-Energy Diffraction // *Journal of Catalysis*. 2002. № 211(1). P. 119–133.
223. Kharisov B. I., Rasika Dias H. V., Kharissova O. V. Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis // *Arabian Journal of Chemistry*. 2019. № 12(7). P. 1234–1246.
224. Radhakrishnan Nair T. D., Aniz C.U. Effect of redox nature of impregnated ferrite catalysts on their carbon monoxide oxidation activity // *Research & Reviews: Journal of Material Sciences*. 2013. № 1(2). P. 45–52.
225. Mahmoodi N. M. Photocatalytic ozonation of dyes using copper ferrite nanoparticle prepared by co-precipitation method // *Desalination*. 2011. № 279(1–3). P. 332–337.
226. Eyubova S. M., Yagodovskii V. D. The oxidation of carbon monoxide on a catalyst with a spinel structure containing Mg ferrite // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2007. № 81. P. 544–548.
227. Tatarchuk T., Al-Najar B., Bououdina M., Ahmed M. A. A. Catalytic and photocatalytic properties of oxide spinels // *Handbook of Ecomaterials*, ed. L. Martínez, O. Kharissova, B. Kharisov, Springer, Cham. 2019. P. 1701–1750.
228. Lou J. C., Chang C. K. Catalytic oxidation of CO over a catalyst produced in the ferrite process // *Environmental Engineering Science*. 2006. № 23(6). P. 1024–1032.
229. Choi K.-H., Lee D.-H., Kim H.-S., Yoon Y.-C., Park C.-S., Kim Y. H. Reaction Characteristics of Precious-Metal-Free Ternary Mn–Cu–M (M = Ce, Co, Cr, and Fe) Oxide Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2016. № 55(16). P. 4443–4450.
230. Петров А. Ю., Синицин С. А. Каталитическая детоксикация дымовых газов в нефтеперерабатывающей промышленности // *Технология нефти и газа*. 2014. № 2(91). С.18–23.

231. Zaki M. I., Hasan M. A., Pasupulety L., Kumari K. Thermochemistry of manganese oxides in reactive gas atmospheres: Probing redox compositions in the decomposition course  $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO}$  // *Thermochimica Acta*. 1997. № 303(2). P. 171–181.
232. Han Y. F., Chen F., Zhong Z., Ramesh K., Che L., Widjaja E. Controlled Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties of  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  and  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  Nanoparticles Supported on Mesoporous Silica SBA-15 // *Journal of Physical Chemistry B*. 2006. № 110(48). P. 24450–24456.
233. Iablokov V., Frey K., Geszti O., Kruse N. High Catalytic Activity in CO Oxidation over  $\text{MnO}_x$  Nanocrystals // *Catalysis Letters*. 2010. № 134(3–4). P. 210–216.
234. Dong X., Shen W., Gu J., Xiong L., Zhu Y., Li H., Shi J. A structure of  $\text{MnO}_2$  embedded in CMK-3 framework developed by a redox method // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2006. № 91. P. 120–127.
235. Ramesh K., Chen L., Chen F., Liu Y., Wang Z., Han Y. Re-investigating the CO oxidation mechanism over unsupported  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  and  $\text{MnO}_2$  catalysts // *Catalysis Today*. 2008. № 131(1–4). P. 477–482.
236. Wang L.-C., Liu Q., Huang X.-S., Liu Y.-M., Cao Y., Fan K.-N. Gold nanoparticles supported on manganese oxides for low-temperature CO oxidation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009. № 88(1–2). P. 204–212.
237. Stobbe E. R., De Boer B. A., Geus J. W. The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides // *Catalysis Today*. 1999. № 47(1–4). P. 161–167.
238. Яшник С. А., Гаврилова А. А., Суровцова Т. А., Шикина Н. В. Влияние условий предобработки марганецсодержащего катализатора на его окислительно-восстановительные свойства // *Вестник Томского государственного университета. Химия*. 2017. № 10. С. 45–57.
239. Иванова Н. Д., Иванов С. В., Болдырев Е. И., Сокольский Г. В., Макеева И. С. Высокоэффективные оксидно-марганцевые катализаторы реакции окисления СО // *Журнал прикладной химии*. 2002. № 75(9). С. 1452–1455.
240. Сокольський Г. В., Іванов С. В., Іванова Н. Д., Болдирев Є. І., Кобилянська О. В. Спрямування дефектного порядку в продуктах анодного окиснення з багатокomпонентних за іонами металів електролітів для екологічного

каталізу // ABIA–2007: матеріали Міжнародної науково-технічної конференції. Київ. 2007. Том 3. С. 41.77–41.80.

241. Venkataswamy P., Jampaiah D., Mukherjee D., Aniz C. U., Reddy B. M. Mn-doped ceria solid solutions for CO oxidation at lower temperatures // *Catalysis Letters*. 2016. № 146(10). P. 2105–2118.

242. López Cámara A., Cortés Corberán V., Martínez-Arias A., Barrio L., Si R., Hanson J.C., Rodriguez J.A. Novel manganese-promoted inverse CeO<sub>2</sub>/CuO catalyst: In situ characterization and activity for the water-gas shift reaction // *Catalysis Today*. 2020. № 339. P. 24–31.

243. Mirzaei A. A., Shaterian H. R., Joyner R. W., Stockenhuber M., Taylor S. H., Hutchings G. J. Ambient temperature carbon monoxide oxidation using copper manganese oxide catalysts: Effect of residual Na<sup>+</sup> acting as catalyst poison // *Catalysis Communications*. 2003. № 4(1). P. 17–20.

244. Dey S., Dhal G. C., Mohan D., Prasad R. Study of Hopcalite (CuMnO<sub>x</sub>) Catalysts Prepared through A Novel Route for the Oxidation of Carbon Monoxide at Low Temperature // *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*. 2017. № 12(3). P. 393–407.

245. Dey S., Dhal G.C., Prasad R., Mohan D. Effects of Doping on the Performance of CuMnO<sub>x</sub> Catalyst for CO Oxidation // *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*. 2017. № 12(3). P. 370–383.

246. Biemelt T., Wegner K., Teichert J., Lohe M. R., Martin J., Grothe J., Kaskel S. Hopcalite nanoparticle catalysts with high water vapour stability for catalytic oxidation of carbon monoxide // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016. № 184. P. 208–215.

247. Ионе К. Г., Кузнецов П. Н., Романников В. Н., Ключева Н. В. Применение цеолитов в катализе. Новосибирск. 1977. С. 81–103.

248. Inglezakis V. J., Zorpas A. A. Handbook of natural zeolites. Bentham Science Publishers. 2012. 705 с.

249. Ахлебинина А. А., Московская И. Ф., Ющенко В. В., Романовский Б. В. Каталитическое окисление метанола на высокодисперсном оксиде железа в микро- и

мезопористых молекулярных ситах // Журнал физической химии. 2006. № 80(1). С. 72–76.

250. Rakyts'ka T. L., Kiose T. O., Ennan A. A., Golubchik K. O., Abramova N. M. Каталізатори низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю з використанням природних сорбентів України, призначені для засобів індивідуального захисту органів дихання // Вісник Одеського національного університету. Хімія. 2015. Том 20. № 3(55). С. 56–65.

251. Ракистская Т. Л., Киосе Т. А., Волкова В. Я., Эннан А. А. Использование природных алюмосиликатов Украины для разработки новых металлокомплексных катализаторов очистки воздуха от газообразных токсичных веществ // Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2009. № 6. С. 18–24.

252. Armbruster T. Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research // Studies in Surface Science and Catalysis. 2001. Vol. 135. P. 13–27.

253. Звіт з оцінки впливу на довкілля 20196143880. ТЗОВ «Сокирницький цеолітовий завод»: Мукачеве. 2020. 525 с. [Електронний ресурс]. Режим доступу: [http://eia.menr.gov.ua/uploads/documents/3880/reports/N7yXKYAj\\_6.pdf](http://eia.menr.gov.ua/uploads/documents/3880/reports/N7yXKYAj_6.pdf)

254. Батуревич О. О. Перспективи застосування в рибництві мінералів природного походження відповідно до оцінки їх фізико-хімічних властивостей та ефективності використання в тваринництві (огляд) // Рибогосподарська наука України. 2017. № 2. С. 114–145.

255. Обзор мирового рынка природных цеолитов и перспективы развития до 2029 г. Merchant Research & Consulting Ltd. 04.05.2020. 56 с. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://mcgroup.co.uk/>

256. Доповідь про стан навколишнього природного середовища Закарпатської області за 2018 рік. Закарпатська обласна державна адміністрація. Департамент екології та природних ресурсів, Ужгород. 2019. 166 с. [Електронний ресурс]. Режим доступу: [https://ecozakarp.at.gov.ua/?page\\_id=3082](https://ecozakarp.at.gov.ua/?page_id=3082)

257. Висновок № 7-03/12-29088/10-17 від 15.12.17 року державної екологічної експертизи по матеріалам оцінки впливу на навколишнє середовище «Розробка та гірничо-технічна рекультивация Сокирницького родовища (ділянка, розташована між

8 та 11 розрізами) цеолітів в Хустському районі Закарпатської області». Міністерство екології та природних ресурсів України, Державне підприємство «Центр еколого-експертної аналітики». 2017. 17 с. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://menr.gov.ua/files/EcoAnaliz/Visnovkii>

258. Гречановская Е. Е. Метрика элементарной ячейки и Si/Al-отношение в цеолитах ряда гейландит– клиноптилолит Сокирницкого месторождения (Закарпатье, Украина) // *Mineralogical Journal*. 2010. № 32(4). С. 12–22.

259. Соболев Х. С., Петровська Н. І., Терлига В. С., Ковальчук М. Б. Переваги застосування цеолітових туфів сокирницького родовища у виробництві сучасних тампонажних матеріалів // *Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури*. 2014. № 10. С. 4–9.

260. Alietti A. Polymorphism and crystal chemistry of heulandites and clinoptilolites // *American Mineralogist*. 1972. Vol. 2. № 9-10. P. 1437–1462.

261. Mumpton F.A. Clinoptilolite redefined // *American Mineralogist*. 1960. Vol. 45. № 2. P. 351–369.

262. Doeblin N., Armbruster T. Stepwise dehydration and change of framework topology in Cd-exchanged heulandite // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003. № 61. P. 85–103.

263. Челищев Н. Ф., Володин В. Ф., Крюков В. Л. Ионнообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. Москва: Наука. 1988. 128 с.

264. Boles J. R. Composition, optical properties, cell dimensions and thermal stability of some heulandite group zeolites // *American Mineralogist*. 1972. Vol. 57. № 9–10. P. 1463–1493.

265. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. Москва: Мир. 1976. 781 с.

266. Merkle A. B., Slaughter M. Determination and refinement of the structure of heulandite // *American mineralogist*. 1968. Vol. 53. P. 1120–1138.

267. Gottardi G., Galli E. Natural Zeolites. Berlin: SpringerVerlag. 1985. 409 p.

268. Baerlocher Ch., Meier W. M., Olson D. H. Atlas of Zeolite framework Types, Revised. Amsterdam: Elsevier. 2001.

269. Колесникова Л. Г., Ланкин С. В., Юрков В. В. Ионный перенос в клиноптилолите: монография. Благовещенск: Издательство Благовещенского государственного педагогического университета. 2007. 113 с.
270. Лопаткин А. А. Теоретические основы физической адсорбции. Москва: Московский государственный университет. 1983. 344 с.
271. Карнаухов А. П. Адсорбция, текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука. 1999. 470 с.
272. Loizidou M., Townsend R. P. Ion-exchange properties of natural clinoptilolite, ferrierite and mordenite: Part 2. Lead-sodium and lead-ammonium equilibria // *Zeolites*. 1987. № 7(2). P.153–159.
273. Ming D. W., Dixon J. B. Technique for the separation of clinoptilolite from soils // *Clays & Clay Minerals*. 1987. № 35. P. 469–472.
274. Сендеров Э. Э., Хитаров Н. И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. Москва: Наука. 1970. 283 с.
275. Tarasevich Yu. I., Kardasheva M. V., Polyakov V. E. Selectivity of ion exchange on clinoptilolite // *Colloid Journal*. 1997. № 59(6). P. 754–749.
276. Langella A., Pansini M., Cappelletti P, Gennaro B. de., Gennaro M. de., Colella C.  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  exchange for  $\text{Na}^+$  in a sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2000. № 37(7). P. 337–343.
277. Krysenko D. A., Tarasevich Yu. I., Polyakov V. Ye. Evaluation of the selectivity of clinoptilolite with respect to cations of alkaline-earth metals on the basis of thermodynamic characteristics of ion exchange // *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2005. Vol. 27. № 3. P. 1–9.
278. Засідко І. Б., Полутренко М. С., Мандрик О. М. Дослідження цеоліту для очищення природних і стічних вод комунальних підприємств // *Науковий вісник НЛТУ України*. 2017. Том 27. № 5. С. 63–66.
279. Burzo E. 8.1.6.9 Heulandite and stilbite groups of tectosilicates. Tectosilicates, Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter, Volume 27. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2013. P. 171.

280. Басараба Ю. Б., Засадний Т. М. Перспективи застосування цеолітів Сокирницького родовища для очищення природної води // Науково-технічний журнал. 2015. № 1(11). С. 46–51.
281. Ватин Н. И., Чечевичкин В. Н., Чечевичкин А. В., Шилова Е. С. Применение цеолитов клиноптилолитового типа для очистки природных вод // Инженерно-строительный журнал. 2013. № 2. С. 81–88.
282. Мальований М. С., Ярема О. Р., Сакалова Г. В., Василінич Т. М. Очищення стічних вод шкіряного виробництва від іонів хрому адсорбцією на природних цеолітах // Вісник КНУТД. 2010. № 6. С. 81–85.
283. Bertetti P., Pabalan R., Pickett D., Turner D. Radionuclide sorption technical assistance activities at the center for nuclear waste regulatory analyses. Center for Nuclear Waste Regulatory Analyses: San Antonio, Texas. 2001. 128 pp.
284. Поляков В. Е., Полякова И. Г., Тарасевич Ю. И. Очистка артезианской воды от ионов марганца и железа с использованием модифицированного клиноптилолита // Химия и технология воды. 1997. Том 19. № 5. С. 493–505.
285. Тарасевич Ю. І., Кулішенко О.Ю., Остапенко Р. В., Кравченко Т. Б. Деманганація і знезалізнення артезіанської води в умовах промислових водозаборів м. Мукачеве (Закарпатська область) // Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine. 2014. № 10. С. 136–143.
286. Канцерова М. Р., Гавриленко К. С., Космамбетова Г. Р., Ильин В. Г., Орлик С. Н. Глубокое окисление метана на наноразмерных ферритах структуры шпинели // Теоретическая и экспериментальная химия. 2003. Том 39. № 5. С. 310–316.
287. Тарасевич Ю. А., Поляков В. Е., Иванова З. Г., Крысенко Д. А. Получение и свойства клиноптилолита, модифицированного диоксидом марганца // Химия и технология воды. 2008. Том 30. № 2. С. 159–170.
288. Tarasevich Yu. I., Goncharuk V. V., Polyakov V. E., Krysenko D. A., Ivanova Z. G., Aksenenko E. V., Tryfonova M. Yu. Efficient technology for the removal of iron and manganese ions from artesian water using clinoptilolite // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2012. Vol. 18. № 4. P. 1438–1440.



289. Jacobs P. A., Uytterhoeven J. B., Beyer H. K., Kiss A. Preparation and properties of hydrogen form of stilbite, heulandite and clinoptilolite zeolites // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. № 75. P. 883–891.
290. Tomazović B., Čeranić T., Sijarić G. The properties of the  $\text{NH}_4$ -clinoptilolite. Part 1 // Zeolites. 1996. Vol. 16. № 4. P. 301–308.
291. Tomazović B., Čeranić T., Sijarić G. The properties of the  $\text{NH}_4$ -clinoptilolite. Part 2 // Zeolites. 1996. Vol. 16. № 4. P. 309–312.
292. Сучев М. В., Гончарук В. В., Васильев Н. Г., Мялковский В. В., Олейник Л. М. Исследование физико-химических, каталитических свойств и кристаллохимического строения модифицированного клиноптилоллита // Кинетика и катализ. 1989. Том 30. № 2. С. 410–414.
293. Misaelides P., Godelitsas A., Link F., Baumann H. Application of the  $^{27}\text{Al}(\text{p},\gamma)^{28}\text{Si}$  nuclear reaction to the characterization of the near-surface layers of acid-treated HEU-type zeolite crystals // Microporous Materials. 1996. Vol. 6. № 1. P. 37–42.
294. Кухарь В. П., Гончарук В. В. Мероприятия по дезактивации различных объектов при ликвидации последствий аварии на Чернобыльской атомной электростанции // Химия и технология воды. 1996. Том 18. № 2. С. 115–120.
295. Тарасевич Ю. И. Применение природных сорбентов в качестве дезактивирующих агентов при ликвидации последствий Чернобыльской катастрофы // Химия и технология воды. 1996. Том 18. № 2. С. 127–131.
296. Кордзахия Т. Н., Схвитаридзе Р. Е., Цинцкаладзе Г. П., Гиоргадзе И. М., Верулава Ш. И. Адсорбция оксидов азота природным клиноптилолитом // XVI Всероссийский симпозиум с международным участием «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности. Приоритетная проблема – нанопористые функциональные материалы» (22-26 мая 2017 г.). Москва: “Клязьма”. 2017. С. 1–2.
297. Interstate Technology & Regulatory Council. Permeable Reactive Barriers: Technology Update. PRB-5. Washington, D.C. 2011. 179 p.

298. Тобілко В. Ю., Корнілович Б. Ю. Синтез та сорбційні властивості композиційних матеріалів на основі нанорозмірного FeO // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2015. № 4(5). С. 22–27.

299. Яновська Е. С., Затовський І. В., Слободяник М. С. Наукові основи безвідходної технології доочищення промислових стічних вод від сумішей іонів важких металів // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. 2008. № 5. С. 50–54.

300. Полюдова С. В., Коломиец В. И., Соломатов В. И. Цементцеолитовые композиты // Известия вузов. Строительство. 1995. № 3. С. 41–46.

301. Лещев С. И., Лесовик Р. В., Агеева М. С., Никифоров И. А. Многокомпонентные вяжущие на основе цеолитсодержащих пород // Перспективы развития новых технологий в строительстве и подготовке инженерных кадров республики Беларусь: Сборник статей XIV Международного научно-практического семинара. Минск. 2006. С. 100–104.

302. Лещев С. И., Гридчин А. М., Степанов А. М., Лесовик Р. В. Расширение области использования цеолитсодержащих пород в строительстве // Перспективы развития новых технологий в строительстве и подготовке инженерных кадров республики Беларусь: Сборник статей XIV Международного научно-практического семинара. Минск. 2006. С. 52–57.

303. Рахимова Н. Р., Рахимов Р. З. Прочность камня композиционных шлакощелочных вяжущих с цеолитсодержащими добавками // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2007. № 2. С. 191–198.

304. Рахимов Р. З., Рахимова Н. Р., Стоянов О. В. Шлакощелочные композиционные материалы для защиты от радиоактивных излучений иммобилизации радиоактивных отходов // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Том 16. № 7. С. 140–143.

305. Рахимов Р. З., Рахимова Н. Р., Стоянов О. В. Геополимеры // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Том 17. № 23. С. 189–196.

306. Шакора А. С., Влодарчик Н. М. Природные цеолиты – ценное сырье для производства местных строительных материалов // Современные проблемы

строительного материаловедения. Академические чтения РААСН, Самара. 1995. Ч. 4. С. 60–61.

307. Мадыбек Ж. М., Ахметов Н. А. Изучение свойств цеолитов, применяемых в различных отраслях хозяйства // Материалы V Международной студенческой научной конференции «Студенческий научный форум» (15 февраля – 1 апреля 2013 г.). [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://scienceforum.ru/2013/article/2013008455>

308. Обуздина М. В., Руш Е. А. Способы утилизации отработанных сорбентов на основе цеолитов в строительные материалы // Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. 2014. № 3(43). С. 158–165.

309. Обуздина М. В., Руш Е. А. Современные технологии использования цеолитов при производстве строительных материалов // Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. 2013. № 4(40). С. 193–197.

310. Макаров Ю. А. Использование минеральных добавок в производстве бетона // Perspective innovations in science, education, production and transport – 2013 (17-26 December 2013). [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.sworld.com.ua/index.php/ru/conference/the-content-of-conferences/archives-of-individual-conferences/dec-2013>.

311. Макаров Ю. А., Терешкин И. П. Применение цеолитсодержащих пород для изготовления растворов на минеральных вяжущих // Альманах современной науки и образования. 2013. № 11. С. 26–33.

312. Абдуллина А. В., Мусина Л. З. Использование минералов в производстве строительных материалов // Научные исследования молодых учёных: сборник статей IV Международной научно-практической конференции. Пенза: МЦНС «Наука и Просвещение». 2020. С. 29–32.

313. Свиридов В. Л., Овчаренко Г. И. Природные цеолиты – минеральное сырьё для строительных материалов // Строительные материалы. 1999. № 9. С. 9–11.

314. Руш Е. А., Обуздина М. В. Создание и исследование модифицированных адсорбентов на основе цеолитов Восточного Забайкалья для очистки промышленных сточных вод в локомотивных депо // Известия Транссиба. 2013. № 1(13). С. 27–33.

315. Машкина С. В. Техничко-економические аспекты применения цеолитов в технологических процессах // Вестник Инновационного Евразийского университета. 2007. № 1. С. 156–159.
316. Тарасевич Ю. И., Кулишенко А. Е., Остапенко Р. В., Кравченко Т. Б. Исследование процесса деманганаии воды в пилотных условиях // Украинский химический журнал. 2013. Том 79. № 10. С. 101–106.
317. Mitzi Von David B. 2009. Solution Processing of Inorganic Materials // *Angewandte Chemie*. 121(30):5503-5503.
318. Ivanenko O., Trypolskyi A., Gomelya N., Karvatskii A., Vahin A., Didenko O., Konovalova V., Strizhak P. Development of a Catalyst for Flue Gas Purification from Carbon Monoxide of Multi-Chamber Furnaces for Baking Electrode Blanks // *Journal of Ecological Engineering*. 2021. № 22(1). P. 174–187.
319. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Москва: Высшая школа. 2003. 743 с.
320. Радовенчик Я. В., Романенко М. І., Радовенчик В. М. Залізомісткі сорбенти для очищення води від нафтопродуктів // *Экология и промышленность*. 2017. № 1. С. 74–80.
321. Фокин В. П., Малахов А. А., Малахов С. А., Сошкин С. В. Усовершенствование технологии обжига электродных материалов // *Цветные металлы*. 2002. № 4. С. 48–51.
322. Карвацкий А. Я., Лелека С. В., Пулинец И. В., Лазарев Т. В. Совершенствование регламентов обжига с учетом динамики газовыделения обжигаемых заготовок // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2011. № 6/5 (54). С. 42–45.
323. Mollavali M., Yaripour F., Atashi H., Sahebdehfar S. Intrinsic kinetics study of dimethyl ether synthesis from methanol on  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2008. № 47(9). С. 3265–3273.
324. Крылов О. В. Гетерогенный катализ. Москва: Академкнига. 2004. 679 с.

325. Lapham D. P., Lapham J. L. Gas adsorption on commercial magnesium stearate: effects of degassing conditions on nitrogen bet surface area and isotherm characteristics // International Journal of Pharmaceutics. 2017. № 530(1). P. 364–376.

326. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers // Journal of the American Chemical Society. 1938. № 60(2). P. 309–319.

327. Sing K. S. W., Williams R. T. Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials // Adsorption Science and Technology. 2004. № 22(10). P. 773–782.

328. Barrett E. P., Joyner L. G., Halenda P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. 1. Computations from nitrogen isotherms // Journal of the American Chemical Society. 1951. № 73(1). P. 373–380.

329. Lippens B. C., de Boer J. H. Studies on pore systems in catalysts: V. The t method // Journal of Catalysis. 1965. № 4(3). P. 319–323.

330. Powder Diffraction File. International Centre for Diffraction Data. Swartmore, Pensilvania, U.S.A. 1977.

331. Mineralogical Society of America. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://www.minsocam.org>

332. Mineralogy Database. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://www.webmineral.com>

333. Tarasevich Yi. I., Polyakov V. E., Ivanova Z. G., Krysenko D. A. Obtaining and properties of clinoptilolite modified by manganese dioxide // Journal of Water Chemistry and Technology. 2008. № 30(2). P. 159–170.

334. Висновок Державної служби України з питань безпеки харчових продуктів і захисту споживачів від 21.09.04 р за № 05.03.02-07/37548.

335. Державні санітарні правила планування та забудови населених пунктів, затверджені наказом Міністерства охорони здоров'я України від 19.06.96 № 173. Київ. 1996. Частина 2 - виробництва по випалюванню кокса.

336. Risk assessment methodologies for critical infrastructure protection. Part II: A new approach. Luxembourg : Publications Office of the European Union. 2015. 40 p.

337. Державна служба статистики України. Експрес-випуск. Економічна статистика // Навколишнє природне середовище. Викиди забруднюючих речовин і парникових газів у атмосферне повітря від стаціонарних джерел забруднення. [Електронний ресурс]. Режим доступу:

[http://www.ukrstat.gov.ua/operativ/menu/menu\\_u/ns.htm](http://www.ukrstat.gov.ua/operativ/menu/menu_u/ns.htm)

338. Статистичний збірник «Довкілля України за 2018 рік» // Державна служба статистики України. Київ, 2019. 214 с. [Електронний ресурс]. Режим доступу: [http://www.ukrstat.gov.ua/operativ/operativ2018/ns/vzap/arch\\_vzrap\\_u.htm](http://www.ukrstat.gov.ua/operativ/operativ2018/ns/vzap/arch_vzrap_u.htm)

339. Наказ Міністерства охорони навколишнього природного середовища України від 27.06.2006 № 309 «Про затвердження нормативів граничнодопустимих викидів забруднюючих речовин із стаціонарних джерел». Зареєстровано в Міністерстві юстиції України 1 серпня 2006 р. за № 912/12786. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0912-06#Text>

340. Класифікатор надзвичайних ситуацій ДК 019:2010. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/rada/show/va457609-10#Text>

341. Фиалков А. С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. Москва: Аспект-пресс. 1997. 717 с.

342. Левченко П. В. Расчеты печей и сушил силикатной промышленности. Москва: Высшая школа. 1968. 363 с.

343. Мальцев В. М., Мальцев М. И., Кашпоров Л. Я. Основные характеристики горения. Москва: Химия. 1977. 320 с.

344. Іваненко О. І., Носачова Ю. В. Техноекологія. Київ: Видавничий дім «Кондор». 2017. 294 с.

345. Панов Е. Н., Гомеля Н. Д., Буряк В. В. Пути повышения экологических характеристик процесса обжига графитированных электродов // VIII міжнародна науково-практична конференція «Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення» (10-14 вересня 2012 р., м. Алушта, АР Крим, Україна): Збірник наукових статей. Харків. 2012. Том 2. С. 184–189.

346. Mazur M., Oleniacz R., Bogacki M., Szczygłowski P. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during the production of carbon and graphite electrodes //

The 3rd Congress of Environmental Engineering (March 2010). Volume: Environmental engineering III. Leiden: CRC Press/Balkema; London: Taylor & Francis Group. 2010. P. 59–66.

347. Molina A., Mondragon F. Reactivity of coal gasification with steam and CO<sub>2</sub> // Fuel. 1998. № 77(15). P. 1831–1839.

348. Карвацкий А. Я., Шилович И. Л., Крутоус Л. В., Кутузов С. В. Зниження концентрації СО за рахунок установки конверсії монооксиду вуглецю // Східно-Європейський журнал передових технологій. 2013. № 2/11(62). С. 38–41.

349. Хохотва А. П., Мельникова Н. В. Очистка фенолсодержащих вод окислением на суспензии MnO<sub>2</sub> // Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2008. № 5. С. 59–61.

350. Виноградов С. С., Васильева И. А. Выбор оборудования для очистки многокомпонентных и гетерогенных выбросов // Экология промышленного производства. 2007. № 3. С. 14–17.

351. Павлович Л. Б., Исмагилов З. Р. Разработка катализаторов очистки токсичных выбросов на основе отвальных шлаков черной металлургии // Бюллетень «Черная металлургия». 2017. № 11. С. 90–97.

352. Буянов Р. А., Афанасьев А. Д. Влияние коксовых отложений на фазовые переходы оксида алюминия // Кинетика и катализ. 1975. № 16. С. 802–803.

353. Санин В. Н., Андреев Д. Е., Пугачева Е. В., Жук С. Я., Борщ В. Н., Юхвид В. И. Получение интерметаллических катализаторов глубокого окисления СО и углеводородов // Неорганические материалы. 2009. № 45(7). С. 839–846.

354. Борщ В. Н., Пугачева Е. В., Жук С. Я., Андреев Д. Е., Санин В. Н., Юхвид В. И. Многокомпонентные металлические катализаторы глубокого окисления СО и углеводородов // Доклады Академии Наук. 2008. № 419(6). С. 775–777.

355. Павлович Л. Б., Дятлова К. А. Катализаторы очистки газов от углеводородов и оксида углерода // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2017. № 2(20). С. 50–53.

356. Арянин А. Г., Прохоров В. А. Разработка схемы газоочистных устройств печей обжига углеродных заготовок // Цветная металлургия. 1991. № 10. С. 43–46.

357. Прохоров В. А., Арянин А. Г. Обследование потоков отходящего газа от печей обжига углеродных заготовок // Цветная металлургия. 1991. № 10. С. 40–43.

358. Василечко В., Грищук Г., Вітер М., Каличак Я. Концентрування Sm(III) на Закарпатському кліноптилоліті // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2016. Вип. 57. Ч. 1. С. 232–241.

359. Гев'юк І. М., Кропивницька Т. П., Саницький М. А. Композиційні портландцементи з добавками природного цеоліту та вапняку // Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди. 2015. № 31. С. 149–156.

360. Саргсян А. О., Саргсян О. А., Арутюнян Л. Р., Бадалян Г. Г., Петросян И. А., Арутюнян Р. С., Кузнецова Т. Ф., Иванец А. И. Фазовые превращения природных цеолитов при кислотной и щелочной обработках // Весці нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. 2016. № 2. С. 37–43.

361. Итцель-Эрнандес Г., Эрнандес М. А., Портилио Р., Петрановский В. П., Пестряков А. Н., Рубио Є. Иерархическая структура нанопористости мексиканских природных цеолитов типа клиноптилолит // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2018. Том 329. № 10. С. 107–117.

362. Бельчинская Л. И., Стрельникова О. Ю., Ходосова Н. А. Адсорбционно-структурные, ионообменные и каталитические характеристики природного и модифицированного сорбента Сокирницкого месторождения // Хімія, фізика та технологія поверхні. 2013. Том 4. № 4. С. 420–426.

363. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Москва: Мир. 1984. 310 с.

364. Liu X., Chen C., Zhao Y., Jia B. A review on the synthesis of manganese oxide nanomaterials and their applications on lithium-ion batteries // Journal of Nanomaterials. 2013. ID 736375. 7 p.

365. Chen S., Zhu J., Han Q., Zheng Z., Yang Y., Wang X. Shape-Controlled Synthesis of One-Dimensional MnO<sub>2</sub> via a Facile Quick Precipitation Procedure and its Electrochemical Properties // Crystal Growth & Design. 2009. № 9(10). P. 4356–4361.



366. Rakitskaya T. L., Truba A. S., Nagaevs'ka A. V. Synthesis and catalytic activity of dispersed manganese(IV) oxides in the reaction of ozone decomposition // Odesa National University Herald Chemistry. 2017. № 22(4(64)). P. 6–14.
367. Golodets G. I. Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen. Studies in Surface Science and Catalysis: Elsevier Science Publishers. 1983. № 15. 878 p.
368. Боресков Г. К. Гетерогенный катализ. Москва: Наука. 1988. 304 с.
369. Centi G., Arena G. E., Perathoner S. Nanostructured catalysts for NO<sub>x</sub> storage-reduction and N<sub>2</sub>O decomposition // Journal of Catalysis. 2003. Vol. 216. P. 443–454.
370. Wang K., Zhong P. A kinetic study of Co oxidation over the perovskite-like oxide LaSrNiO<sub>4</sub> // Journal of the Serbian Chemical Society. 2010. Vol. 75. № 2. P. 249–258.
371. Савельев И. В. Курс общей физики. Том 1. Механика, колебания и волны, молекулярная физика. Москва: Издательство «Наука». 1970. 511 с.
372. Мікульонок І. О. Механічні, гідромеханічні і масообмінні процеси та обладнання хімічної технології. Київ: НТУУ «КПІ». 2014. 340 с.
373. Nishihata Y., Mizuki J., Akao T., Tanaka H., Uenishi M., Kimura M., Okamoto T., Hamada N. Self-regeneration of a Pd-perovskite catalyst for automotive emissions control // Nature. 2002. Vol. 418. P. 164–167.
374. Schubert M. M., Hackenberg S., Van Veen A. C., Muhler M., Plzak V., Behm J. CO oxidation over supported gold catalysts – “Inert” and “active” support materials and their role for the oxygen supply during reaction // Journal of Catalysis. 2001. Vol. 197. № 1. P. 113–122.
375. CHEMCAD 7.1.5. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.chemstations.com/CHEMCAD/>
376. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. Москва: Госхимиздат. 1973. 752 с.
377. Гаврилова Н. Н., Назаров В. В. Анализ пористой структуры на основе сорбционных данных. Москва: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2015. 132 с.

378. Белоконь К. В. Повышение экологической безопасности предприятий электродного производства путем каталитического обезвреживания газовых выбросов // Вестник ХНАДУ. 2015. Вып. 70. С. 42–49.

379. Попович О. Р., Захарко Я. М., Мальований М. С. Проблеми утилізації та переробки будівельних відходів // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Теорія і практика будівництва. 2013. № 755. С. 321–324.

380. Westbrook C. K., Dryer F. L. Simplified Reaction Mechanisms for the Oxidation of Hydrocarbon Fuels in Flames // Combustion Science and Technology. 1981. Vol. 27. P. 31–43.

381. Tahir F., Ali H., Baloch A. A. B., Jamil Y. Performance Analysis of Air and Oxy-Fuel Laminar Combustion in a Porous Plate Reactor // Energies. 2019. Vol. 12. № 9:1706. 16 p.

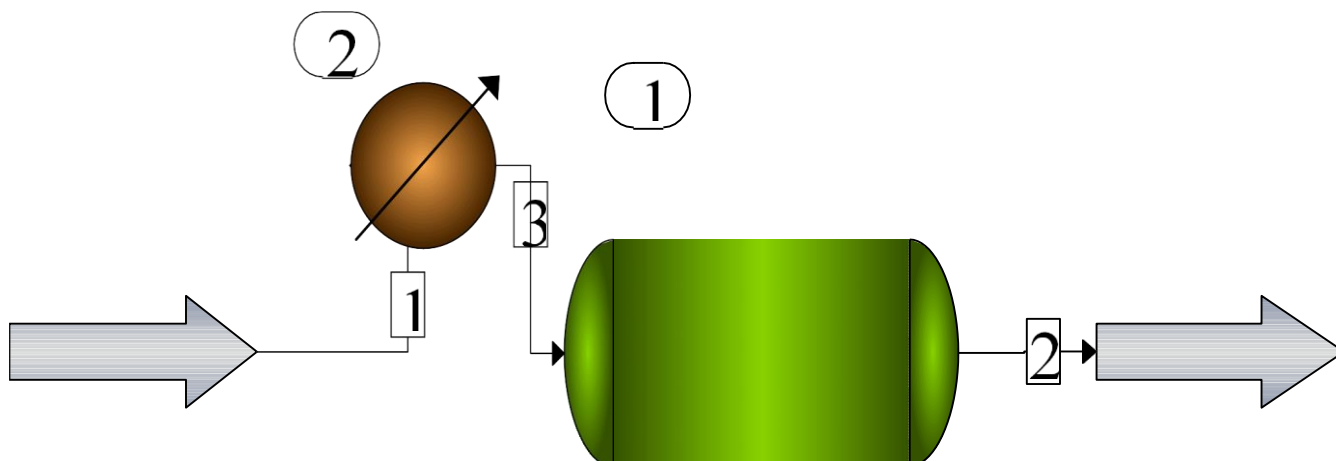
382. ParaView. An open-source, multi-platform data analysis and visualization application. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://www.paraview.org/>

383. Босый В. В., Васильченко Г. Н., Панов Е. Н. Инженерные методы расчёта погрешностей при выполнении лабораторных работ по курсам «Тепломассообмен» и «Техническая термодинамика». Киев: КПИ. 1985. 72 с.

384. Лукінюк М. В., Сташкевич П. М. Метрологія: Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт для студентів, що навчаються за напрямком підготовки «Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології». Київ: КПІ імені Ігоря Сікорського. 2017. 92 с.

385. Брановицкая С. В., Медведев Р. Б., Фиалков Ю. Я. Вычислительная математика в химии и химической технологии. Киев: Вища школа. 1986. 216 с.

## ДОДАТОК А

ПРОГРАМНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ДЛЯ РОЗРАХУНКУ КАТАЛІТИЧНОГО  
РЕАКТОРА

## FLOWSHEET SUMMARY

ID	Type	Label	Stream Numbers
1	KREA		3 -2
2	HTXR		1 -3

## Stream Connections

Stream	Equipment
	From To
1	2
2	1
3	2 1

Calculation mode : Sequential

Flash algorithm : Normal

Equipment Calculation Sequence

2 1

No recycle loops in the flowsheet.

Overall Mass Balance	kmol/h		kg/h	
	Input	Output	Input	Output
Carbon Monoxide	0.155	0.019	4.339	0.521
Carbon Dioxide	4.334	4.471	190.759	196.758
Nitrogen	96.687	96.687	2708.587	2708.587
Oxygen	16.824	16.756	538.343	536.162
Total	118.000	117.932	3442.029	3442.029

Overall Energy Balance		MJ/h	
		Input	Output
Feed Streams		-1723.69	
Product Streams			-564.851
Total Heating		1158.84	
Total Cooling		0	
Power Added		0	
Power Generated		0	
Total		-564.85	-564.851

## COMPONENTS

	ID #	Name	Formula
1	48	Carbon Monoxide	CO
2	49	Carbon Dioxide	CO2
3	46	Nitrogen	N2
4	47	Oxygen	O2

## THERMODYNAMICS

K-value model : SRK  
 Enthalpy model : SRK  
 Liquid density : Library

Std vapor rate reference temperature is 0 C.  
 Atmospheric pressure is 1.0000 atm.

## SRK Parameters:

BIP = A + B \* T + C \* T \* T    T = Temperature in degree K

I	J	A	B	C
1	2	-0.06400	0.00000	0.00000
1	3	0.04600	0.00000	0.00000
2	3	-0.02200	0.00000	0.00000

## EQUIPMENT SUMMARIES

## Kinetic Reactor Summary

Equip. No.	1
Name	
Reactor type	2
Reaction phase	1
Thermal mode	2
Pressure In atm	1.0000
Pressure Drop atm	0.2000
Tout C	360.4929
Reactor volume m3	0.4250
Length of Tubes m	5.0000
Number of Tubes	1.0000
Concentration Flag	1
Specify calc. mode	1
Conversion	0.8800
Key	1
No. of Reactions	1
Activ. E/H of Rxn Unit	4
Overall IG Ht of Rxn (MJ/h)	-38.5730
Edit Reaction No.	1
Partial P unit	2

## Reaction Stoichiometrics and Parameters for unit no. 1

Reaction 1

RateConst: 1.5900e+002 Act.E: 3.1000e+001 Hrxn: 0.0000e+000

Comp	Stoich.	Exp.factor	AdsorbFac.	AdsorbE	AdsorbExp.
1	-2.00e+000	1.0000e+000	0.0000e+000	0.0000e+000	0.0000e+000
4	-1.00e+000	0.0000e+000	0.0000e+000	0.0000e+000	0.0000e+000
2	2.00e+000	0.0000e+000	0.0000e+000	0.0000e+000	0.0000e+000

## Heat Exchanger Summary

Equip. No.	2
Name	
1st Stream T Out C	350.0000
Calc Ht Duty MJ/h	1158.8405
LMTD Corr Factor	1.0000
1st Stream Pout atm	1.0000
P1 out specified atm	1.0000

## STREAM PROPERTIES

Stream No.	1	2	3
Name			
- - Overall - -			
Molar flow kmol/h	118.0000	117.9319	118.0000
Mass flow kg/h	3442.0288	3442.0293	3442.0288
Temp C	25.0000	360.4929	350.0000
Pres atm	1.0000	0.8000	1.0000
Vapor mole fraction	1.000	1.000	1.000
Vapor mass fraction	1.000	1.000	1.000
Enth MJ/h	-1723.7	-564.85	-564.85
Entropy MJ/K/h	0.5846	3.467	3.204
Tc C	-136.4991	-136.2957	-136.4991
Pc atm	37.0742	37.1372	37.0742
Std. sp gr. wtr = 1	0.847	0.847	0.847
Std. sp gr. air = 1	1.007	1.008	1.007
Degree API	35.6243	35.6469	35.6243
Average mol wt	29.1697	29.1866	29.1697
Actual dens kg/m3	1.1927	0.4490	0.5703
Actual vol m3/h	2885.8411	7666.3940	6035.5796
Std liq m3/h	4.0654	4.0659	4.0654
Std vap 0 C m3/h	2644.8110	2643.2837	2644.8110
GibbsEnergy MJ/h	-1898.0	-2761.6	-2561.5
- - Vapor only - -			
Molar flow kmol/h	118.0000	117.9319	118.0000
Mass flow kg/h	3442.0288	3442.0293	3442.0288
Average mol wt	29.1697	29.1866	29.1697
Actual dens kg/m3	1.1927	0.4490	0.5703
Actual vol m3/h	2885.8411	7666.3940	6035.5796
Std liq m3/h	4.0654	4.0659	4.0654
Std vap 0 C m3/h	2644.8110	2643.2837	2644.8110
Cp J/kmol-K	29516.1680	31288.5996	31195.8711
Z factor	0.9998	1.0003	1.0004
Visc Pa-sec	1.799e-005	3.130e-005	3.095e-005
Th cond W/m-K	0.0250	0.0474	0.0468

## FLOW SUMMARIES:

Stream No.	1	2	3
Stream Name			
Temp C	25.0000	360.4929	350.0000
Pres atm	1.0000	0.8000	1.0000
Enth MJ/h	-1723.7	-564.85	-564.85
Vapor mass frac.	1.0000	1.0000	1.0000
Total kmol/h	118.0000	117.9319	118.0000
Total kg/h	3442.0288	3442.0293	3442.0288
Total std L m3/h	4.0654	4.0659	4.0654
Total std V m3/h	2644.81	2643.28	2644.81
Flow rates in kg/h			
Carbon Monoxide	4.3392	0.5213	4.3392
Carbon Dioxide	190.7593	196.7582	190.7593
Nitrogen	2708.5872	2708.5872	2708.5872
Oxygen	538.3431	536.1625	538.3431

## FLOW SUMMARIES:

Stream No.	1	2	3
Stream Name			
Temp C	25.0000	360.4929	350.0000
Pres atm	1.0000	0.8000	1.0000
Enth MJ/h	-1723.7	-564.85	-564.85
Vapor mole frac.	1.0000	1.0000	1.0000
Total kmol/h	118.0000	117.9319	118.0000
Total kg/h	3442.0288	3442.0293	3442.0288
Total std L m3/h	4.0654	4.0659	4.0654
Total std V m3/h	2644.81	2643.28	2644.81
Flow rates in kmol/h			
Carbon Monoxide	0.1549	0.0186	0.1549
Carbon Dioxide	4.3345	4.4708	4.3345
Nitrogen	96.6869	96.6869	96.6869
Oxygen	16.8237	16.7556	16.8237

## Heating Curves Summary

Eqp # 2 Unit type : HTXR Unit name:

Stream 1

NP	Temp C	Pres atm	Del H MJ/h	Vapor kg/h	Liquid kg/h	Vap mole frac.	Vap mass frac.
1	25.0	1.0	0.000	3442	0	1.0000	1.0000
2	58.2	1.0	116.	3442	0	1.0000	1.0000
3	91.3	1.0	232.	3442	0	1.0000	1.0000
4	124.3	1.0	348.	3442	0	1.0000	1.0000
5	157.1	1.0	464.	3442	0	1.0000	1.0000
6	189.8	1.0	579.	3442	0	1.0000	1.0000
7	222.3	1.0	695.	3442	0	1.0000	1.0000
8	254.5	1.0	811.	3442	0	1.0000	1.0000
9	286.6	1.0	927.	3442	0	1.0000	1.0000
10	318.4	1.0	1.04E+003	3442	0	1.0000	1.0000
11	350.0	1.0	1.16E+003	3442	0	1.0000	1.0000



## **ДОДАТОК Б**

### **КОНСТРУКТИВНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТАЛІТИЧНИХ ГАЗОБЕТОННИХ БЛОКІВ**

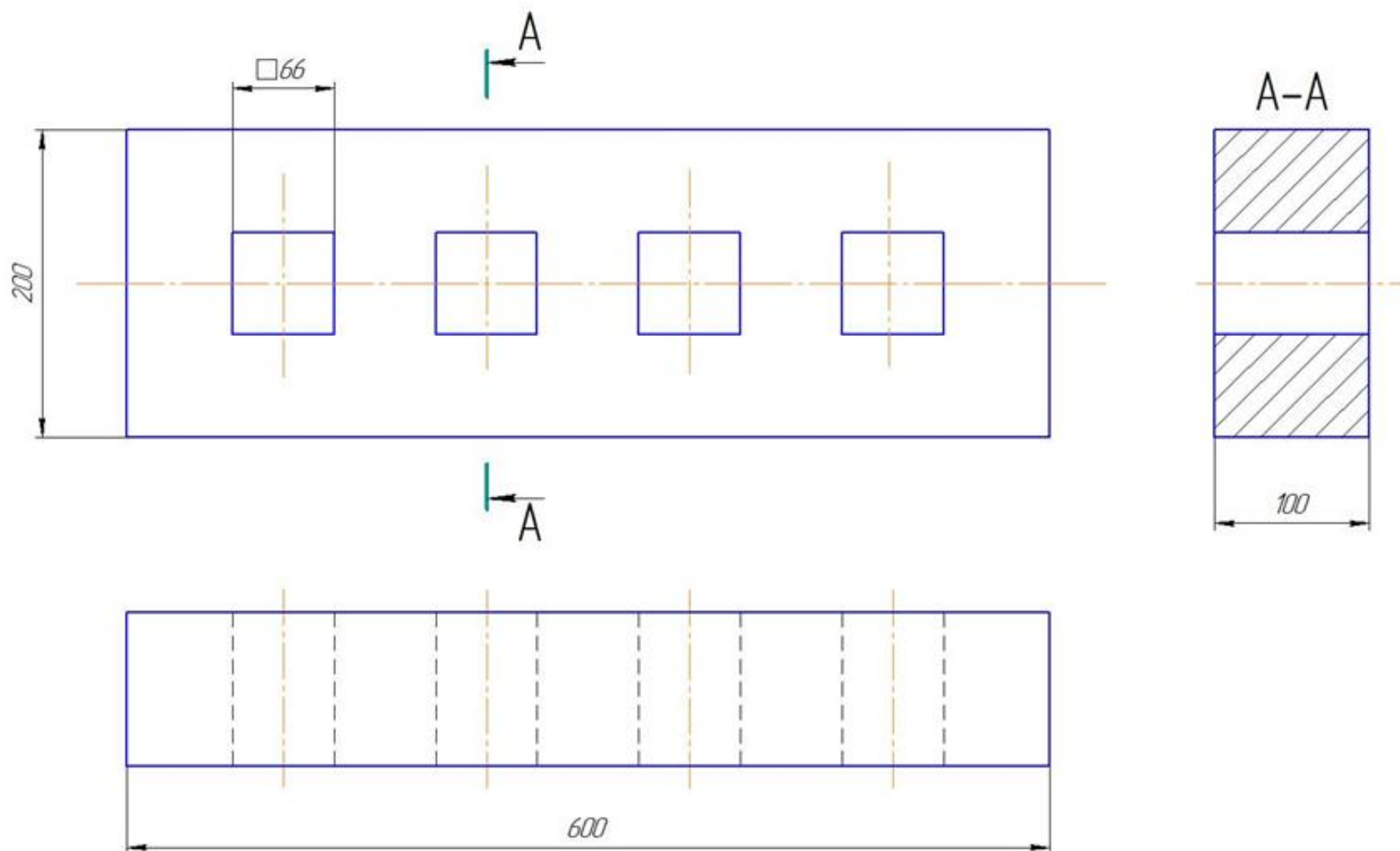


Рисунок Б.1 – Креслення газобетонного блоку з 4-ма квадратними отворами

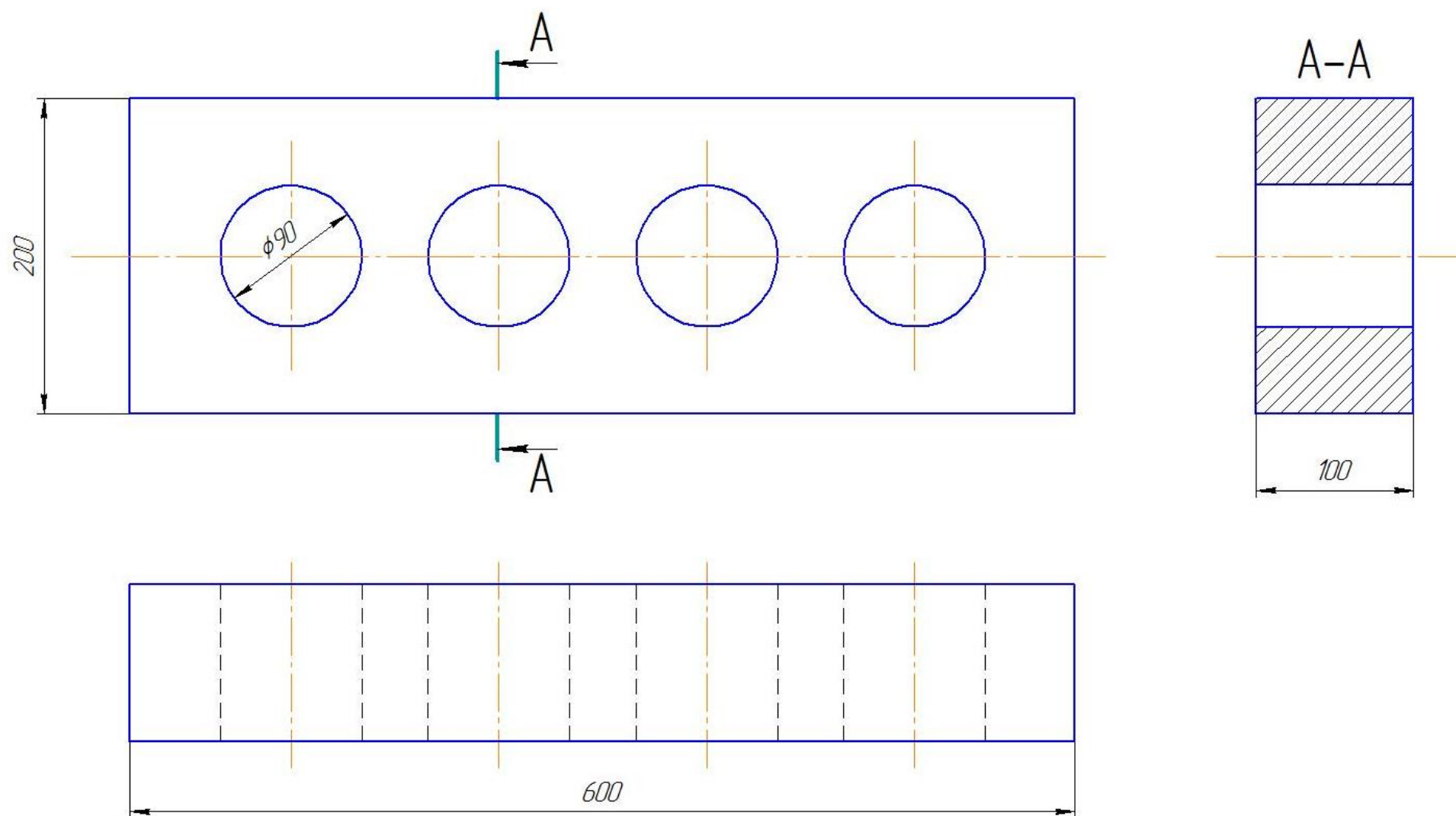


Рисунок Б.2 – Креслення газобетонного блоку з 4-ма колоподібними отворами

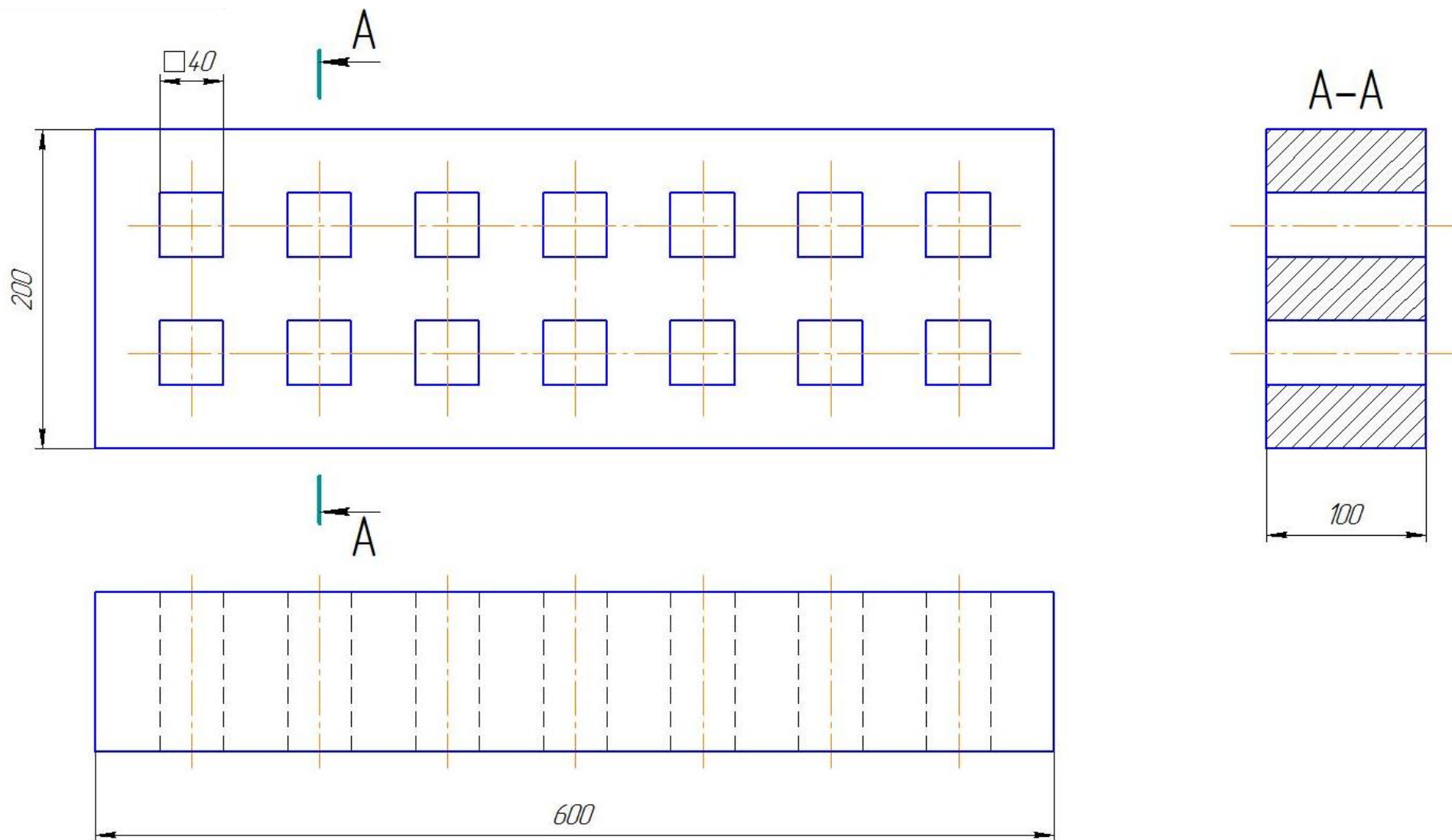


Рисунок Б.3 – Креслення газобетонного блоку з 14-ма квадратними отворами

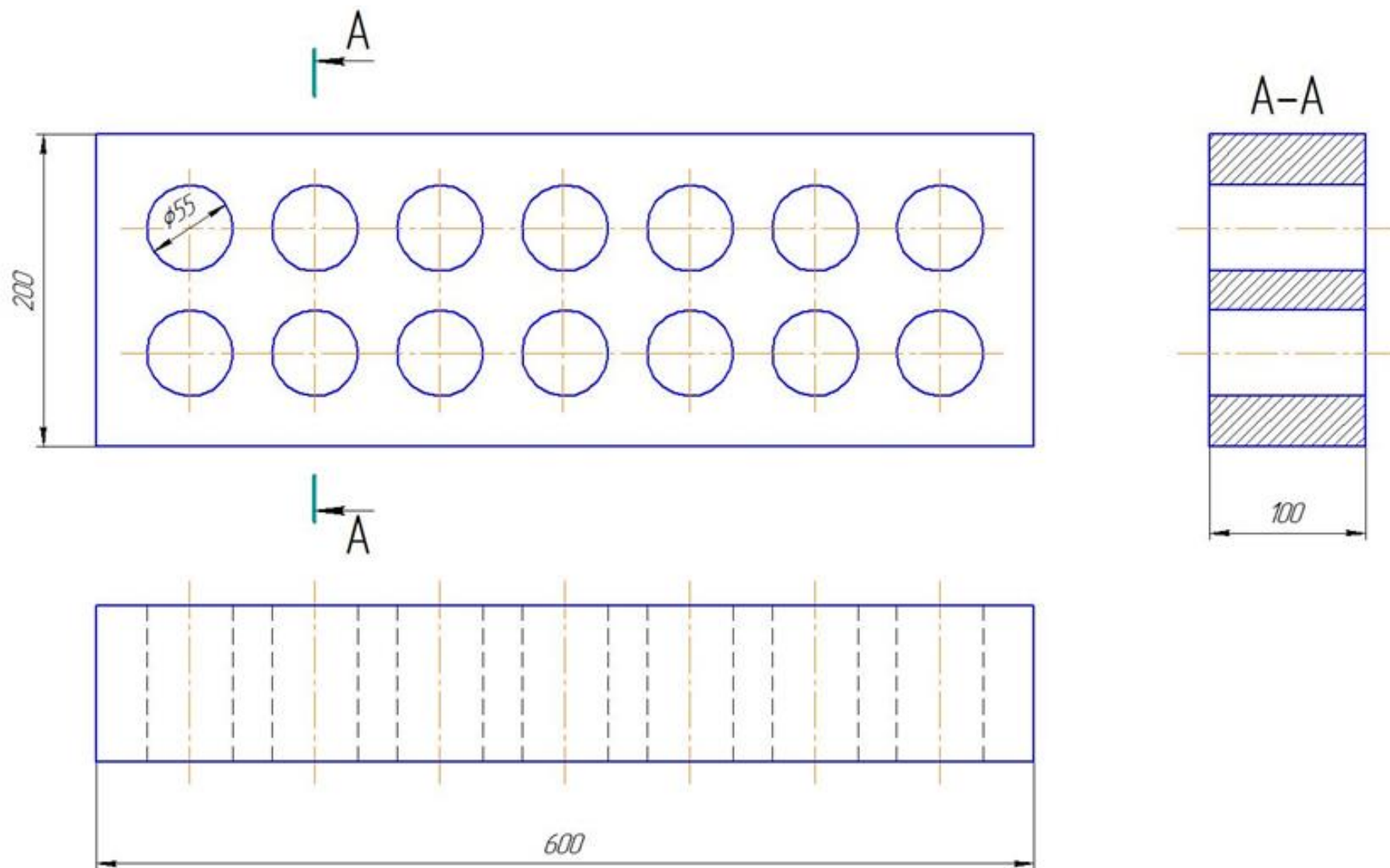


Рисунок Б.4 – Креслення газобетонного блоку з 14-ма колоподібними отворами

## ДОДАТОК В

### РОЗРАХУНОК ПОХИБОК ВИМІРЮВАННЯ ФІЗИЧНИХ ВЕЛИЧИН

Принцип дії газоаналізатору VARIO PLUS industrial analyzer MRU air fair заснований на безперервному і селективному вимірі об'ємної частки  $O_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$  електрохімічними сенсорами і об'ємної частки  $CO_2$ ,  $CH_4$  – інфрачервоними сенсорами в безперервному потоці газу. Проби газу для аналізу відбирались за допомогою зонда і вбудованого в аналізатор мембранного насоса. Аналізований газ проходив по шлангу через збірник конденсату або термоелектричний охолоджувач проби Пельтьє і фільтр в вимірювальний сенсор.

При визначенні впливу температури, концентрації кисню в газовій фазі та пересипки як різновиду вуглецевого матеріалу на склад газових викидів у термокамеру установки завантажували близько 445 г пересипки та пропускали через неї газову суміш з витратою  $131,4 \text{ дм}^3/\text{год}$  при концентрації кисню 13–15 %,  $98,4 \text{ дм}^3/\text{год}$  при концентрації 15–16 % та  $60 \text{ дм}^3/\text{годину}$  при концентрації 17–18 %.

Під час проведення експериментів для контролю електричних параметрів та продуктивності за готовим продуктом використовувалося штатне вимірювальне обладнання.

Контроль температури здійснювався штатними термopарами ТХА-201М з робочим діапазоном вимірювання (0–900) °С.

Контроль та збирання даних від термодатчиків проводився за допомогою автоматизованого вимірювального комплексу (АВК), який розроблено в НДЦ «РТ» КПІ імені Ігоря Сікорського.

#### **В.1 Методика розрахунку похибок вимірювань**

Оцінка достовірності експериментальних даних проводиться за величиною помилки їх отримання і довірчій ймовірності, що відповідає цій похибці. Похибкою вимірювання фізичної величини є відхилення результатів вимірювань від її істинного значення [383]. Похибки вимірювань поділяють на абсолютні і відносні. Похибки також підрозділяються за причинами їх виникнення на систематичні, випадкові й

невизначені.

Систематична похибка обумовлена впливом відомих і контрольованих факторів і виявляється багатократними вимірами. Випадкова похибка пов'язана з впливом невідомих і неконтрольованих параметрів в експерименті. Числовою мірою випадкової похибки є дисперсія  $S$ . При виконанні експериментальних досліджень кількість вимірювань  $n$  є обмеженою, тому для випадкової похибки окремого виміру  $\theta(x_i)$  застосовується вибіркова дисперсія:

$$\theta(x_i) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}, \quad (\text{B.1})$$

де  $\bar{x}$  – середній результат вимірювань фізичної величини,  $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$ ;  $x_i$  –

$i$ -й результат вимірювання.

При малій кількості вимірювань також використовуються поправкові коефіцієнти, які отримані на основі розподілу ймовірності Стюдента:

$$\theta(x_i) = \xi \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}, \quad (\text{B.2})$$

де  $\xi$  – коефіцієнт Стюдента, який залежить від довірчої ймовірності  $P$  і кількості вимірювань  $n$  та визначається з таблиць. Зазвичай використовуються такі значення довірчої ймовірності:  $P = 0,68; 0,95; 0,997$ .

Оскільки середній результат вимірювань і дисперсія є також випадковими величинами, а похибка середнього значення вимірюваної величини обернено пропорційна кореню квадратному з числа відліку, за яким одержано значення, похибка середнього результату прямих вимірювань знаходиться за формулою:

$$\theta(\bar{x}) = \xi \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}. \quad (\text{B.3})$$

Дослідно-інструментальну помилку середнього результату вимірювань фізичних величин  $\bar{x}$  визначають за залежністю:

$$\delta(\bar{x}) = \sqrt{\delta_{\text{пвп}}^2 + \delta_{\text{пр}}^2 + \delta_{\text{окр}}^2}, \quad (\text{B.4})$$

де  $\delta_{\text{пвп}}$ ,  $\delta_{\text{пр}}$ ,  $\delta_{\text{окр}}$  – похибки первинного вимірювального перетворювача, приладу та округлення, відповідно:

$$\delta_{\text{пвп}} = \frac{\Delta_{\text{дпп}}}{3}; \quad (\text{B.5})$$

$$\delta_{\text{пр}} = \frac{1}{3} \left( \frac{\gamma_{\circ}}{100} D_{\text{вим}} \right); \quad (\text{B.6})$$

$$\delta_{\text{окр}} = \frac{C}{\sqrt{12}}, \quad (\text{B.7})$$

де  $\Delta_{\text{дпп}}$  – довідникова похибка приладу;  $\gamma_{\circ}$  – клас точності приладу;  $D_{\text{вим}}$  – діапазон вимірювання приладу;  $C$  – ціна поділки шкали (ступінь дискретизації цифрового відліку) приладу.

Повну похибку прямого вимірювання фізичної величини обчислюємо за формулою:

$$\sigma(\bar{x}) = \sqrt{\theta^2(\bar{x}) + \delta^2(\bar{x}) + \delta^2(\psi_k)}, \quad (\text{B.8})$$

де  $\delta^2(\psi_k)$  – систематична похибка,  $\psi_k$  – поправка на вплив систематичної похибки  $k$ -го фактору. Остаточно істинне значення вимірюваної величини  $x$  можна представити у вигляді:

$$\begin{cases} x = \bar{x}(1 + \sum \psi_k) \pm \sigma(\bar{x}) & \text{при } P = 0,68; \\ x = \bar{x}(1 + \sum \psi_k) \pm 2\sigma(\bar{x}) & \text{при } P = 0,95; \\ x = \bar{x}(1 + \sum \psi_k) \pm 3\sigma(\bar{x}) & \text{при } P = 0,997, \end{cases} \quad (\text{B.9})$$

де  $\pm \sigma(\bar{x})$ ,  $\pm 2\sigma(\bar{x})$ ,  $\pm 3\sigma(\bar{x})$  – границі довірчих інтервалів.



## В.2 Оцінка похибки дослідження температур за допомогою термопар

Гранично допустима основна (інструментальна або датчика) похибка при використанні хромель-алюмелевих термопар (ТХА) за ДСТУ 2837–94 за довірчої ймовірності  $P = 0,997$  складає [383, 384]:

$$3\delta_{\text{Е.Р.С.}} = 0,16 + 2 \cdot 10^{-4} (t - 300), \text{ мВ},$$

що відповідає похибці визначення температури:

$$3\delta(t) = 4 + 5 \cdot 10^{-3} (t - 300), \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

Максимальні значення похибки припадають на верхній температурний діапазон вимірювань. При температурі  $t = 850 \text{ }^{\circ}\text{C}$  маємо  $3\delta(t) = 6,75 \text{ }^{\circ}\text{C}$  за умови  $P = 0,997$  і  $\delta(t) = 2,25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  за умови  $P = 0,68$ .

Клас точності АВК [383], що застосовується при експериментальних дослідженнях, становить  $\delta_{\text{пр}} = 0,1 \%$ , а  $\delta_{\text{окр}} = 0$  завдяки використанню АВК. Крім того, до дослідно-експериментальної похибки вимірювання температури слід віднести похибку, яка пов'язана з вимірюванням температури холодних спаїв (за даними експерименту ця похибка вимірювального модуля І-7018 не перевищує  $2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) і похибку, пов'язану з неточністю встановлення гарячих спаїв у термопарному чохлаї (за експериментальними даними вона не перевищує  $5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Тоді дослідно-експериментальна погрішність вимірювання температури (В.4) буде становити при  $P = 0,68$ :

$$\delta(t) = \sqrt{2,25^2 + 1^2 + 2^2 + 5^2} = 5,92 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

При використанні АВК [383] відбувається безперервне вимірювання температур і, відповідно, їх запис у часі, тому кожному моменту часу відповідає

одиничний вимір температури однією термопарою. Тому випадкова похибка, що пов'язана з кількістю вимірювань однією і тією ж самою величиною буде рівнятися нулю у формулі (В.4). Тоді повна абсолютна і відносна похибка вимірювань температур буде становити:

$$\sigma(t) = \delta(t) = 5,92 \text{ }^{\circ}\text{C};$$

$$\sigma_{\text{відн}}(t) = \frac{\sigma(t)}{\bar{t}} 100 = \frac{5,92}{850} 100 = 0,7 \text{ } \%$$

Оскільки перед вимірюванням температури та інших параметрів досягався стаціонарний режим, систематична похибка, яка пов'язана з нестационарністю процесу  $\psi_{\tau}$ , дорівнює нулю.

Після підстановки отриманих поправки і похибки у формулу (В.9), отримуємо:

$$\begin{cases} x = 850 \pm 5,92 \text{ }^{\circ}\text{C} & \text{при } P = 0,68; \\ x = 850 \pm 17,76 \text{ }^{\circ}\text{C} & \text{при } P = 0,997. \end{cases}$$

### В.3 Розрахунок похибки вимірювання маси

Для виконання кожного досліду до приладу завантажувалась пересипка шихти масою 445 г. Зважування здійснювалось за допомогою ваг лабораторних марки ТВЕ-0,5-0,01.

Похибка зважування згідно з (В.5) дорівнює [383, 385]:

$$\sigma_{\text{пвп}} = \frac{\Delta_{\text{дпп}}}{3} = \pm \frac{0,0038}{3} = \pm 0,00013 \text{ г},$$

де довідникова похибка ваг лабораторних ТВЕ-0,5-0,01 становить:

$$\Delta_{\text{дпп}} = \pm 0,0038 \text{ г}.$$

Похибка ваг згідно з (В.6) дорівнює:

$$\sigma_{np} = \frac{1}{3} \left( \frac{\gamma_0}{100} D_{вим} \right) = \frac{1}{3} \left( \frac{0,0038}{100} \cdot (500 - 0,1) \right) = 0,006 \text{ г.}$$

Похибка округлення згідно з (В.7) становить:

$$\sigma_{окр} = \frac{C}{\sqrt{12}} = \frac{0,01}{\sqrt{12}} = 0,0028 \text{ г.}$$

Значення дослідно-інструментальної помилки визначаємо згідно з (В.8):

$$\sigma_{ДІП}(\bar{T}) = \sqrt{\sigma_{ПВП}^2 + \sigma_{ПР}^2 + \sigma_{ОКР}^2} = \sqrt{0,00013^2 + 0,006^2 + 0,0028^2} = 0,0066 \text{ г.}$$

Визначимо величину випадкової помилки середнього результату вимірювання ваги. Для визначення випадкової похибки проводили п'ять вимірювань ваги, які становили 100,01; 100,00; 100,02; 99,99; 99,99 г.

Середнє арифметичне ваги становить:

$$\bar{m} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n m_i = \frac{1}{5} (100,01 + 100,00 + 100,02 + 99,99 + 99,99) = 100,002 \text{ г.}$$

Тоді випадкова помилка середнього результату становить:

$$\theta(\bar{m}) = \xi \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (\bar{m} - m_i)^2} =$$

$$2,6 \sqrt{\frac{1}{5(5-1)} \left[ (100,01 - 100,002)^2 + (100,0 - 100,002)^2 + (100,02 - 100,002)^2 + (99,99 - 100,002)^2 + (99,99 - 100,002)^2 \right]} = 0,0169$$

г,

де  $\xi = 2,6$  – значення коефіцієнта Стюдента для  $P = 0,95$  і  $n = 5$  [383].

Повна похибка прямого вимірювання ваги згідно з (В.8):

$$\sigma(\bar{m}) = \sqrt{0,0066^2 + 0,0169^2} = 0,018 \text{ г.}$$

Значення ваги відповідно до (В.9) становить:

$$m = m \pm \sigma(m) = m \pm 0,018 \text{ г.}$$

У більшості вимірювань фізичних величин значення випадкової помилки їх середнього результату значно менше від значення дослідно-інструментальної помилки, тому надалі для визначення повної похибки прямого вимірювання фізичних величин братимемо до уваги тільки дослідно-інструментальну помилку, тобто приймаємо, що  $\sigma(\bar{x}) = \sigma_{\text{дип}}(\bar{x})$ .

#### В.4 Розрахунок похибки вимірювання витрати газової суміші

Для контролю витрат застосовувався ротаметр серії РМФ-ІІ 0,4 ГУЗ марки ЛГФИ.407142.002 ЭФ з верхньою межею вимірювання до 0,4 м<sup>3</sup>/год. Відносна довідникова похибка вимірювання не перевищує  $\pm 2,5 \%$ .

Похибка вимірювання витрат згідно з (В.5) дорівнює:

$$\sigma_{\text{пвп}} = \frac{\Delta_{\text{дип}}}{3} = \pm \frac{0,01}{3} = \pm 0,0033 \text{ г,}$$

де довідникова похибка ротаметра становить:  $\Delta_{\text{дип}} = \pm 0,01 \text{ м}^3/\text{год.}$

Похибка ротаметра згідно з (В.6) дорівнює:

$$\sigma_{\text{пр}} = \frac{1}{3} \left( \frac{\gamma_0}{100} D_{\text{вим}} \right) = \frac{1}{3} \left( \frac{2,5}{100} \cdot 0,4 \right) = 0,033 \text{ м}^3/\text{год.}$$

Похибка округлення згідно з (В.7) становить:

$$\sigma_{окр} = \frac{C}{\sqrt{12}} = \frac{0,01}{\sqrt{12}} = 0,0028 \text{ м}^3/\text{год.}$$

Значення дослідно-інструментальної помилки визначаємо згідно з (В.8):

$$\sigma_{ДІП}(\bar{T}) = \sqrt{\sigma_{ПВП}^2 + \sigma_{ПР}^2 + \sigma_{ОКР}^2} = \sqrt{0,0033^2 + 0,033^2 + 0,0028^2} = 0,047 \text{ м}^3/\text{год.}$$

Визначимо величину випадкової помилки середнього результату вимірювання витрати. Для визначення випадкової похибки проводили чотири вимірювання витрати при однакових установках, які становили 0,1308; 0,1314; 0,1310; 0,1316 м<sup>3</sup>/год.

Середнє арифметичне витрат становить:

$$\bar{Q} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Q_i = \frac{1}{4} (0,1308 + 0,1314 + 0,1310 + 0,1316) = 0,1312 \text{ м}^3/\text{год.}$$

Тоді випадкова помилка середнього результату становить:

$$\theta(\bar{Q}) = \xi \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (\bar{Q} - Q_i)^2} =$$

$$1,3 \sqrt{\frac{1}{4(4-1)} \left[ (0,1308 - 0,1312)^2 + (0,1314 - 0,1312)^2 + (0,1310 - 0,1312)^2 + (0,1316 - 0,1312)^2 \right]} = 0,00024$$

м<sup>3</sup>/год,

де  $\xi=1,3$  – значення коефіцієнта Стюдента для  $P_d = 0,6826$  і  $n = 4$  [383].

Повна похибка прямого вимірювання витрат (В.8):

$$\sigma(\bar{Q}) = \sqrt{0,047^2 + 0,00024^2} = 0,047 \text{ м}^3/\text{год}.$$

Значення витрат відповідно до (В.9) становить:

$$Q = \bar{Q} \pm \sigma(Q) = \bar{Q} \pm 0,047 \text{ м}^3/\text{год}.$$

### В.5 Розрахунок похибки вимірювання об'ємних часток газів в суміші

Діапазон вимірювань об'ємних часток газів в суміші газоаналізатора VARIO PLUS industrial analyzer MRU air fair складає:  $O_2$  від 0 до 21,0 % з межею допустимої абсолютної похибки  $\pm 0,2$  %;  $CO$  - від 0 до 10 % з межею допустимої абсолютної похибки  $\pm 0,02$  %, відносної похибки  $\pm 5$  %;  $H_2$  - від 0 до 2,0 % з межею допустимої абсолютної похибки  $\pm 0,03$  %, відносної похибки  $\pm 10$  %;  $CO_2$  - від 0 до 100 % з межею допустимої абсолютної похибки  $\pm 0,03$  %, відносної похибки  $\pm 5$  %;  $CH_4$  - від 0 до 4,0 % з межею допустимої абсолютної похибки  $\pm 0,02$  %, відносної похибки  $\pm 5$  %.

Похибка вимірювання об'ємних часток монооксиду вуглецю згідно з (В.5) дорівнює:

$$\sigma_{\text{ппп}} = \frac{\Delta_{\text{ппп}}}{3} = \pm \frac{0,2}{3} = \pm 0,067 \%,$$

де довідникова похибка приладу становить:  $\Delta_{\text{ппп}} = \pm 0,2$  %.

Похибка аналізатора згідно з (В.6) дорівнює:

$$\sigma_{\text{пр}} = \frac{1}{3} \left( \frac{\gamma_0}{100} D_{\text{вим}} \right) = \frac{1}{3} \left( \frac{5}{100} \cdot 10 \right) = 0,167 \%.$$

Похибка округлення згідно з (В.7) становить:

$$\sigma_{окр} = \frac{C}{\sqrt{12}} = \frac{0,01}{\sqrt{12}} = 0,0028 \text{ \%}.$$

Значення дослідно-інструментальної помилки визначаємо згідно з (В.8):

$$\sigma_{ДП}(\bar{T}) = \sqrt{\sigma_{ПВП}^2 + \sigma_{ПР}^2 + \sigma_{ОКР}^2} = \sqrt{0,067^2 + 0,167^2 + 0,0028^2} = 0,18 \text{ \%}.$$

Значення об'ємної частки відповідно до (В.9) становить:

$$X = X \pm \sigma(X) = X \pm 0,18 \text{ \%}.$$

## **ДОДАТОК Г**

### **ДОКУМЕНТИ, ЩО ПІДТВЕРДЖУЮТЬ ВПРОВАДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ РОБОТИ**





## ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ «ОРІЄНТИР-БУДЕЛЕМЕНТ»

07400, Київська обл, м. Бровари, бул. Незалежності, 28а. ЄДРПОУ 36108100,  
р/р 26007014538301 в АТ «АЛЬФА-БАНК», МФО 300346,  
ІПН 361081010297, № свідоцтва 100200169 (044) 390-29-85

### ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор по виробництву

ТОВ «Орієнтир-Буделемент»

Славинський О. В.

« 5 »

2020 р.



### АКТ

промислового випробування

технології отримання каталізатора окислення монооксиду вуглецю

Ми, що нижче підписалися, представники:

Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» – завідувач кафедри екології та технології рослинних полімерів, доктор технічних наук, професор Гомеля М. Д., доцент кафедри екології та технології рослинних полімерів, кандидат технічних наук, доцент Іваненко О. І., аспірант кафедри екології та технології рослинних полімерів Довголап С. Д.;

ТОВ «Орієнтир-Буделемент» – директор по виробництву Славинський О. В., головний технолог Мітіна М. П.

склали цей акт про те, що в лабораторії та цеховому приміщенні заводу були проведені дослідження випробувань технології отримання каталізатора окислення монооксиду вуглецю газових викидів на основі суміші для промислового виробництва газобетону та порошку каталізаторів:

1.  $\text{MnO}_2$ ;
2. 70 %  $\text{MnO}_2$ , 30 %  $\text{CuO}$ ;
3. 60 %  $\text{MnO}_2$ , 40 %  $\text{CuO}$ ;

4.  $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$  (Cr:Fe=1:15);
5. 50 %  $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$  (Cr:Fe=1:15), 50 %  $\text{MnO}_2$ ;
6.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ;
7. 50 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 50 %  $\text{MnO}_2$ ;
8. 50 %  $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$  (Cr:Fe=1:15), 50 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ;
9. 25 %  $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$  (Cr:Fe=1:15), 25 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 50 %  $\text{MnO}_2$ .

Суміш для промислового виробництва газобетону використовувалась з наступними фізико-хімічними показниками:

- щільність 1,69 кг/дм<sup>3</sup>;
- вміст сухої речовини 460 кг/м<sup>3</sup>;
- вміст вяжучих 31,4 % з співвідношенням вапна до цементу = 0,305:1:
  - вміст цементу АШ 500 76,6 %;
  - вміст негашеного вапна CaO 23,4 %;
- вміст гіпсу  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  3,78 %;
- вміст алюмінієвої пасту 0,14 % (вміст Al в пасті 70 %);
- вміст піску 64,68 % (76 % свіжий пісок; 24 % оборотні відходи).

В процесі приготування готової суміші для промислового виробництва газобетону використовували воду з розмеленим піском крупністю 8 мкм з стадійним подаванням цементу, вапна, гіпсу та подальшого змішування з алюмінієвою пастою.

Для отримання каталізатора окислення монооксиду вуглецю проводили змішування 100 г порошку та 1 дм<sup>3</sup> готової суміші для промислового виробництва газобетону, надалі розливали в форми для отримання кубиків розміром 100×100×100 мм. Після чого форми з каталітичною газобетонною масою розміщували в теплій камері та витримували протягом 5 годин при температурі 50 °С. Після витримки протягом визначеного часу форми з утвореними кубиками розміщували при температурі 180 °С в автоклаві, де після проходження 10 годин кубики приймали готовий вигляд каталізатора окислення монооксиду вуглецю.

Даним актом підтверджуємо, що при визначенні міцності на стиск отриманих газобетонних кубиків з порошком каталізатора при використанні гідравлічного пресу марки ИП - 100 були отримані результати, представлені в таблиці 1:



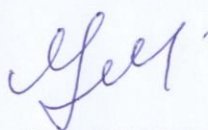
Таблиця 1

**Залежність міцності на стиск отриманих газобетонних кубиків від хімічного складу порошку каталізатора**


№ порошку каталізатора	Хімічний склад порошку каталізатора	Міцність кубиків, МПа
Без каталізатора	-	3
1	MnO <sub>2</sub>	1,31
2	70 % MnO <sub>2</sub> , 30 % CuO	1,22
3	60 % MnO <sub>2</sub> , 40 % CuO	1,33
4	Fe(Fe <sub>x</sub> Cr <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Cr:Fe=1:14)	3,19
5	50 % Fe(Fe <sub>x</sub> Cr <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Cr:Fe=1:14), 50 % MnO <sub>2</sub>	3,27
6	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2,95
7	50 % Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 50 % MnO <sub>2</sub>	2,88
8	50 % Fe(Fe <sub>x</sub> Cr <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Cr:Fe=1:14), 50 % Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2,69
9	25 % Fe(Fe <sub>x</sub> Cr <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Cr:Fe=1:14), 25 % Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 50 % MnO <sub>2</sub>	2,16

Приведені в Акті результати підтверджуємо:


Національний технічний університет  
України «Київський політехнічний  
інститут імені Ігоря Сікорського»

 Гомеля М. Д.

Національний технічний університет  
України «Київський політехнічний  
інститут імені Ігоря Сікорського»

 Іваненко О. І.

Національний технічний університет  
України «Київський політехнічний  
інститут імені Ігоря Сікорського»

 Довголап С. Д.

ТОВ «Орієнтир-Буделемент»

 Славинський О. В.

ТОВ «Орієнтир-Буделемент»

 Мітіна М. П.

**ПРИВАТНЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО  
“УКРАЇНСЬКИЙ ГРАФІТ”**

Система менеджменту підприємства  
сертифікована на відповідність  
ISO 9001, ISO 14001, ISO 45001  
та ISO 50001

Тел.: +38 (061) 289-51-10  
вул. Північне шосе, 20, м. Запоріжжя, Україна, 69600



1933

www.ukrgrafit.com.ua  
graphite@ukrgrafit.com.ua

**ЧАСТНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
“УКРАИНСКИЙ ГРАФИТ”**

Система менеджмента предприятия  
сертифицирована на соответствие  
ISO 9001, ISO 14001, ISO 45001  
и ISO 50001

Тел.: +38 (061) 289-51-10  
ул. Северное шоссе, 20, г. Запорожье, Украина, 69600

28.12 2020 №29/5127

**«ЗАТВЕРДЖУЮ»**

Генеральный директор

ПрАТ «Укрграфит»

Кутузов С. В.

» грудня 2020 р.



**АКТ**

про впровадження результатів докторської дисертаційної роботи Іваненко О. І.

Цим актом підтверджується впровадження у Приватному акціонерному товаристві «Український графіт» (ПрАТ «Укрграфіт») результатів, отриманих Іваненко Оленою Іванівною у дисертаційній роботі на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук.

Дисертаційна робота Іваненко О. І. частково виконувалась в межах науково-дослідних робіт, що проводились за замовленням ПрАТ «Укрграфіт» в період з 2011 по 2019 рр. на тему: «Розробка технічних рішень, спрямованих на зниження концентрації монооксиду вуглецю при роботі печі № 10» – договір № 804/18882/31; «Научно-техническое сопровождение внедрения процесса продольной графитации» – договір № 804/1780313/21; «Розробка науково-технічних рішень, спрямованих на зниження вмісту монооксиду вуглецю (СО) у відхідних газах від печі обпалу № 10» – договір № 804/1880245/29; «Розробка технічних рішень з подачі повітря в зону прожарювання обертової печі» – договір №804/1980350/04.

Підприємством ПрАТ «Укрграфіт» використані, впроваджені та апробовані такі результати:



- результати проведення моніторингу викидів димових газів багатокамерних печей № 9, 10 для випалювання заготовок електродів;
- технічне рішення з мінімізації вмісту монооксиду вуглецю у димових газах багатокамерної печі № 10 для випалювання вуглеграфітової продукції шляхом проведення модифікування частини пересипки діоксидом марганцю;
- технічне рішення з каталітичного окислення монооксиду вуглецю та летких смолистих речовин шляхом встановлення контейнерів з діоксидмарганцевим каталізатором на основі цеоліту Сокирницького родовища висотою 2000 мм та прямокутним перерізом 420 x 530 мм у вогневих каналах камер, що підігріваються димовими газами, багатокамерної печі випалювання електродної продукції;
- технічне рішення з каталітичного окислення монооксиду вуглецю та летких смолистих речовин шляхом розміщення модифікованих хром-феритною та діоксидмарганцевою сумішшю газобетонних блоків розмірами 600×200×100 мм з 14-ма колоподібними отворами діаметром 55 мм виробництва ТОВ «Орієнтир-Буделемент» безпосередньо на поверхні пересипки в багатокамерній печі випалювання електродної продукції;
- технічне рішення з використання в печах Кастнера для графітування електродної продукції однокомпонентної теплоізоляційної шихти на основі кам'яновугільного коксового дріб'язку розміром фракції до 6 мм включно.

В результаті апробації та впровадження технічних рішень було забезпечено зниження вмісту монооксиду вуглецю в димових газах печей випалювання нижче нормативного гранично-допустимого викиду – 250 мг/м<sup>3</sup>.

Впровадження отриманих в результаті досліджень Іваненко Олени Іванівни технічних рішень у виробничий процес може принести очікуваний економічний ефект в розмірі 3 млн грн.

Заступник генерального директора  
ПрАТ «Укрграфіт»  
з екології та охорони праці



А. В. Вагін